BAND 130 JANUAR 1953 HEFT 1

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY
MAR 20 '53

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz (Vorstand: Prof. Dr. G. F. Hüttig)

Žagar, L., (Aachen), Über die Kennzeichnung diskret disperser Systeme (mit 6 Abb.) . . 1

Aus dem Forschungsinstitut der Glanzstoff-Courtaulds GmbH., Köln

Hess, K. (Rubi/Allg.) und Heinz Kiessig (Köln), Über Langperioden-Interferenzen bei synthetischen Fasern (mit 9 Abb.) 10

Aus dem Forschungs- und Kontroll-Laboratorium der H. Bahlsens Keksfabrik K. G., Hannover

Hanssen, Ernstgeorg, Erika Dodt und Ernst-Georg Niemann, Bestimmung von Korngröße, Kornoberfläche und Korngewicht bei pflanzlichen Stärken (mit 18 Abb.) 19

Aus dem Institut für Ernährungsforschung Potsdam-Rehbrücke

Ulmann, E., (Berlin-Dahlem), Die Grundlagen des thermischen Stärkeabbaues (mit 2 Abb.) 31

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

Treiber, M., Die Lichtabsorption der Zellulose und ihrer Derivate (mit 19 Abb.) 39

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

Jenckel, Ernst, Über den Zusammenhang zwischen Schmelztemperatur und Einfriertemperatur der Gläser (mit 1 Abb.) . . . 64

Bücherbesprechungen 65

Referate 66

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14,** Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzis und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben. **Literaturangaben** sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von den Zeitschriften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus anzufertigen.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen 4—5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften
Band 130 Januar 1953 Heft 1

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz
(Vorstand: Prof. Dr. G. F. Hüttig)

Über die Kennzeichnung diskret disperser Systeme

Von L. Žagar (Aachen)

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 3. November 1952)

Einleitung

Für Stoffe, die von der Technik als Schrott, Kies, Sand, Staub, Rauch und dergleichen bezeichnet werden, ist in der physikalischen Chemie von Feitknecht und Kohlschütter (1) der Begriff der diskret-dispersen Systeme eingeführt worden als Bezeichnung für Produkte einer Zerteilung, die keine zusammenhängende Phase mehr bilden.

Vom Standpunkt der Kollektivmaßlehre kann man derartige Stoffe als Kollektive betrachten, deren Individuen einzelne Körner des Systems sind und deren Eigenschaften den Wahrscheinlichkeitsgesetzen dieser Lehre unterliegen.

Es ist tatsächlich so, daß die Individuen desselben Kollektivs sehr verschiedene Größen aufweisen, und auch die Häufigkeit, mit der die einzelnen Größen vertreten sind, ist verschieden. Man bekommt Einsicht in diese Verhältnisse, wenn man ein diskret disperses System (Dispersoid) mit Hilfe einer Sieb- oder Sedimentationsvorrichtung granulometrisch analysiert. Man zerteilt es dadurch der Größe seiner Individuen nach in Klassen (klassieren) und bestimmt prozentuelle Mengenverhältnisse zwischen benachbarten Klassen. Die Auswertung solcher Messungen geschieht in Form von Verteilungskurven (Differentialkurven) oder Rückstands- bzw. Durchgangscharakteristiken (Summenkurven), die für die Systematik der diskret dispersen Systeme von besonderer Bedeutung sind.

Die meisten Dispersoide sind polydispers, sie bestehen aus Teilchen verschiedener Größen, wohingegen ein monodisperses System nur eine Kornklasse umfaßt. Bei der Betrachtung der Verteilungskurven stellt man fest, daß einige von diesen stetig verlaufen, in anderen Fällen sind dagegen Unstetigkeitsstellen zu bemerken, was darauf zurückzuführen ist, daß solche Systeme durch manchmal absichtliches Aussieben oder Vermischen der ursprünglichen Pulverarten entstanden sind (kommerzielle Pulver), und wir bezeichnen sie deswegen als denaturierte Systeme im Gegensatz zu den nativen Dispersoiden.

Nicht nur die Größe, sondern auch die Gestalt der Individuen spielt eine bedeutende Rolle. Manchmal zeigen die Individuen eine reguläre Gestalt (Kugel, Würfel usw.), bei anderen Pulverarten ist die Gestalt irregulär (rundlich, plättchenförmig, nadelförmig, spratzig, farnartig usw.). Wenn alle Individuen statistisch dieselbe Gestalt aufweisen, so haben wir es mit einem monomorphen System zu tun. Ein polymorphes System entsteht am häufigsten, wenn wir inhomogenes Material (z. B. Granit) zerkleinern oder Pulver verschiedener Abstammung (z. B. Elektrolyteisen und Carbonyleisen) vermischen.

Ferner gibt es Dispersoide, die sich nur durch verschiedenen Dispersitätsgrad unterscheiden, sie bilden eine homologe Dispersoidreihe.

Eine interessante Aufteilung der diskret dispersen Systeme vom energetischen Standpunkt aus verdanken wir Konopicky (2). Ausgehend von der Beobachtung, daß die meisten auf mechanischem Wege dargestellten Pulver dem Rosin-Rammlerschen (3) Gesetz gehorchen, während die ohne Aufwand von mechanischer Energie dargestellten Dispersoide reinen Wahrscheinlichkeitsgesetzen unterstellt erscheinen, teilt er diskret disperse Systeme in zwei Gruppen. Wir würden für die erste Gruppe die Bezeichnung ergische*) und für die zweite anergische Systeme vorschlagen.

*) to ergon = mechanische Arbeit.

Diskret disperse Systeme sind nicht nur vom theoretischen Standpunkt aus interessant, indem man unter anderem bestrebt ist, in Analogie zur kinetischen Theorie der Gase eine kinetische Theorie des dispersen Zustandes aufzubauen, wobei neben den Versuchen von Griffith (4) auch die von Hüttig (5) und Theimer (6) zu erwähnen sind; sie spielen auch fast in jedem Gebiete der Technik und Industrie eine wichtige Rolle.

Vorliegende Arbeit will sich auf das Gebiet der nativen, polydispersen, regulären und irregulären, monomorphen metallischen Dispersoide begrenzen und einen Beitrag zur Problematik der Kennzeichnung dieser Systeme liefern.

Eine zweckmäßige Beschreibung eines Dispersoids soll in Form von Konstanten geschehen, die einfach und aus den Meßergebnissen leicht abzuleiten sind und die direkt oder indirekt mit den wichtigsten physikalischen Eigenschaften des Systems zusammenhängen: Als solche sind der Dispersitätsgrad (Feinheit), der Dispersionsgrad (die Abweichung von Monodispersität), die spezifische Oberfläche, die Anzahl der Teilchen pro Gramm der Substanz, die statistische Gestalt der Individuen, die Größe des Teilchens mit mittlerer Oberfläche und Größe des Teilchens mit mittlerem Volumen zu betrachten.

Der Verfasser stellte sich die Aufgabe, die Anwendung der schon bestehenden Ansätze konsequent durchzuführen und die Leistungsfähigkeit der Methode an einigen Metallpulvern auszuprobieren.

I. Versuchsmaterial

Die untersuchten Pulver sind ihrem Ursprung nach sehr verschieden.

Das Hametageisen stammt von der Firma Vogel & Noot, A. G., Wartberg/Mürztal. Eisencarbonyl Nr. 7 haben uns die Metallwerke Plansee, Reutte/Tirol, zur Verfügung gestellt, ebenso die Mo-, W-, Cu-Pulver und Elektrolyteisen Nr. 10. Eisencarbonyl Grade ME und Nickelcarbonyl Grade A haben wir von der Firma The Mond Nickel Co. & LMT, London, durch Vermittlung des Nickelinformationsbüros in Zürich bekommen. Die Zn-, Al-, Pb-Pulver verdanken wir der Firma Powder Metallurgy Ltd., London, und Elektrolyteisen Nr. 9 der Firma George Cohen Sons & Co., Lmt., London.

Eine Anzahl von Pulvern haben wir in unserem Praktikum*) selbst hergestellt. So wurden die Fe-, Cu-, Co-, Reduktionspulver nach der Oxalat-Methode (7) hergestellt. Bei dem Co-Reduktionspulver I wurde Co-Oxalat bei Zimmertemperatur und bei Co-Reduktionspulver II bei Siedehitze gefällt. Reduktionstemperatur betrug in beiden Fällen 650° C.

*) Unter Leitung von Dr. K. Torkar.

II. Die theoretischen Grundlagen

Wenn man die Ergebnisse der granulometrischen Analyse eines Dispersoids graphisch darstellt (Abb. 1), bekommt man ein sehr anschauliches Bild über die Art, wie die Kornzahlen, das Gewicht, das Volumen oder die Oberfläche des Dispersoids auf einzelne Kornklassen verteilt sind.

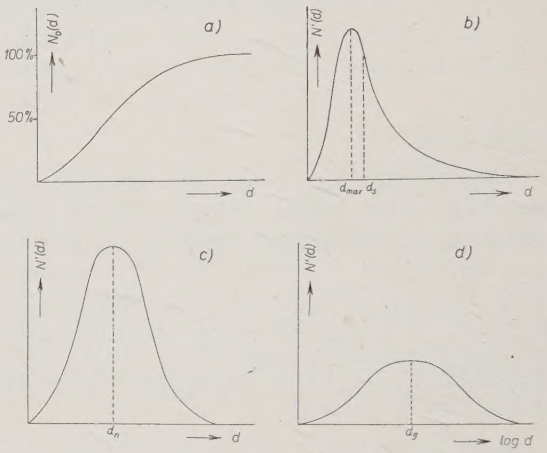


Abb. 1a. Kornanzahlcharakteristik; 1b. Unsymmetrische Verteilungskurven; 1c. Symmetrische Verteilungskurven; 1d. Symmetrisierte Verteilungskurven

Erfolgt die Analyse mikroskopisch, so bildet man — um ein solches Bild zu bekommen — die Quotienten zwischen der Summe der Kornzahlen, die kleiner sind als eine bestimmte Korngröße d und der Summe aller gemessenen Teilchen. Trägt man die Quotienten (immer prozentual) gegen zugehörige Korngröße auf, so bekommt man eine manchmal S-artige Kurve (Abb. 1a). Im Symbol $N_D(d)$ bedeuten N die prozentualen Kornanzahlen als Funktion von d, und der Index D besagt, daß es sich um diejenigen Körner handelt, die kleiner sind als die zugehörige Korngröße d. Trägt man Kornanzahlen von Körnern, die größer sind als d, auf, so bekommt man eine, zur gezeichneten, spiegelsymmetrische $N_R(d)$-Kurve. Die Kurven heißen im allgemeinen Charakteristiken des Dispersoids. In unserem Falle (Abb. 1a) handelt es sich um eine Kornanzahlcharakteristik.

Wird dagegen die Analyse mit einem Siebsatz oder einer Sedimentationsvorrichtung vorgenommen, so gibt die analoge Bearbeitung der Ergebnisse eine Gewichtscharakteristik $C_D(d)$. Durch Umrechnungen kann man ähnlicherweise eine Volumcharakteristik $V_D(d)$ oder

eine Oberflächencharakteristik $S_D(d)$ aufstellen.

Differenziert man die Charakteristiken, die oft auch Summenkurven genannt werden, so bekommt man die entsprechenden Verteilungskurven (Abb. 1b und c), die mit den Symbolen $N'(d)$, $C'(d)$, $V'(d)$ und $S'(d)$ bezeichnet werden.

Es handelt sich nun um die Frage, wie kann man die Eigentümlichkeiten dieser Kurven mit Hilfe von Kennzahlen ausdrücken. Die Angabe des d_{max}-Wertes — der am häufigsten vorkommenden Korngröße — oder des d_s-Wertes — der Korngröße, unterhalb derer 50% der Körner liegen — ist unzureichend, da man Systeme zeigen kann, bei denen diese Werte gleich sind, die Eigenschaften aber sehr verschieden.

Eine erschöpfende Kennzeichnung eines diskret dispersen Systems muß die Gestalt und die Lage der Charakteristik oder der Verteilungskurve berücksichtigen. Viele Forscher haben sich daher die Mühe gegeben, für genannte Kurven induktiv oder deduktiv mathematische Ausdrücke festzulegen, mit deren Konstanten dann ein solches System gekennzeichnet werden konnte. In diesem Zusammenhang sind ohne Anspruch auf Vollständigkeit zu erwähnen die Namen von Martin (8), Gaudin (9), Heywood (10), Weinig (11), Rosin und Rammler (l. c.), Bennett (12), Roller (13), Szinger (14) und Schuhmann (15).

Obwohl diese Versuche — besonders die von Rosin-Rammler — als erfolgreich bezeichnet werden müssen, haben sie doch einen Nachteil gemeinsam. Sie operieren nämlich mit Konstanten, die den oben gestellten Anforderungen überhaupt nicht oder nur teilweise entsprechen.

Einen etwas anderen Weg haben Perrot und Kinney (16) und nach ihnen Green (17) eingeschlagen; es handelt sich um eine Richtung, die später besonders von Hatch und Choat (18) ausgearbeitet worden ist. Diese Autoren beschreiben diskret disperse Systeme mit Hilfe von statistischen Parametern, die so gewählt sind, daß sie eine Beziehung zu sämtlichen aufgezählten physikalischen Eigenschaften eines Dispersoids aufweisen.

Im folgenden sollen die Grundzüge dieser Theorie kurz skizziert werden.

Die Gestalt der Kornanzahlverteilungskurve — wir wollen die Gewichtsverteilungskurven zunächst nicht berücksichtigen — eines diskret-dispersen Systems ist im allgemeinen entweder symmetrisch (Abb. 1c) oder unsymmetrisch (Abb. 1b). Ist sie symmetrisch, so läßt sie sich mit der bekannten Funktion für die normale Wahrscheinlichkeit

$$n = \frac{\Sigma n}{\sigma \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(d-d_m)^2}{2\sigma^2}} \qquad [1]$$

beschreiben.

Hier bedeutet: n = die Anzahl der gemessenen Körner der Größe d,
Σn = die Anzahl sämtlicher gemessener Körner,
d_m = das arithmetische Mittel $d_m = \frac{\Sigma nd}{\Sigma n}$; wird als die arithmetische mittlere Korngröße bezeichnet,
σ = wird Streuung oder Standarddeviation genannt und ist ein Maß für die Abweichung der einzelnen Korngrößen von der mittleren Korngröße d_m.

Der Ausdruck $(d - d_m)^2$ im Exponenten bedeutet, daß die Kurve um d aus dem Nullpunkt nach rechts verschoben worden ist.

Drinker (19), Loveland und Trivelli (20) haben nun gezeigt, daß im allgemeinen auch eine asymmetrische Verteilung in eine symmetrische übergeht, wenn man den linearen Maßstab für die Korngrößen durch den logarithmischen ersetzt. Tut man das, so bekommt die Gl. [1] die Form:

$$n = \frac{\Sigma n}{ln\ \sigma_g \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(lnd - lnd_g)^2}{2\ ln^2 \sigma_g}} \qquad [2]$$

d_g ist in diesem Falle die geometrische mittlere Korngröße, weil sich der dem $d_m = \frac{\Sigma nd}{\Sigma n}$ analoge Ausdruck $\log d_g = \frac{\Sigma n \log d}{\Sigma n}$ auf die Form $d_g = \sqrt[n]{d_1 \cdot d_2 \cdot - d_n}$ zurückführen läßt, was die obige Bezeichnung rechtfertigt. σ_g ist die geometrische Streuung. d_g und σ_g sind statistische Parameter, die die Lage und Form der Verteilungskurve bestimmen. An und für sich wäre die Kennzeichnung eines Dispersoids mit d_g und σ_g keineswegs vorteilhafter als mit irgendwelchen anderen Parametern, wenn diese nicht eine nähere Beziehung zur spez. Oberfläche, zu dem Volumen und zu anderen physikalischen Eigenschaften des Systems aufweisen würden. Diesen Zusammenhang soll folgende Betrachtung zeigen.

Ein bestimmtes Teilchen aus der Klasse i eines Dispersoids soll das Volumen v haben.

Da es n Individuen derselben Klasse gibt, besitzt die Klasse das Volumen nv. Das Volumen V des ganzen Systems bekommen wir, wenn wir die Volumina der einzelnen Klassen summieren, also $V = \Sigma nv$. Wollen wir nun das mittlere Volumen eines Teilchens haben, so müssen wir das ganze Volumen durch die Anzahl der Individuen dividieren, also $V_m = \frac{\Sigma nv}{\Sigma n}$.

Das mittlere Volumen V_m kann man aber andererseits als proportional der dritten Potenz eines fiktiven Durchmessers D

$$V_m = \frac{\Sigma nv}{\Sigma n} = \beta D^3$$

setzen.

Wir wollen D den mittleren Volumendurchmesser und β den Volumenfaktor nennen.

Betrachten wir nun wieder das ursprünglich gemeinte einzelne Teilchen mit Volumen v, so ist es andererseits möglich, v proportional der dritten Potenz seines Durchmessers d zu setzen, wobei der Proportionalitätsfaktor β derselbe bleibt, da wir es ja mit einem monomorphen System zu tun haben. Es ist also $v = \beta d^3$. Ersetzen wir v in der obigen Gleichung auf diese Art, so bekommen wir

$$D = \sqrt[3]{\frac{\Sigma nd^3}{\Sigma n}}$$

Die letzte Gleichung zeigt zugleich, wie man auf Grund der Messung der Teilchengröße (d) den fiktiven Durchmesser D berechnen kann.

Wiederholen wir nun denselben Gedankengang mit Rücksicht auf die Oberfläche s eines Teilchens der Klasse i, so kommen wir zum Ausdruck:

$$S_m = \frac{\Sigma ns}{\Sigma n} = \alpha \cdot \Delta^2$$

Δ ist der fiktive mittlere Oberflächendurchmesser und α der Oberflächenfaktor. Weiter folgt analog (mit $s = \alpha d^2$):

$$\Delta = \sqrt{\frac{\Sigma nd^2}{\Sigma n}}$$

Da die ganze Oberfläche des Systems

$$\Sigma ns = \alpha \, \Delta^2 \, \Sigma n$$

ist und sein Gewicht

$$\varrho \, \Sigma nv = \varrho \, \beta \, D^3 \, \Sigma n$$

(ϱ = Dichte des Stoffes), so gilt für die spez. Oberfläche [cm²/g]

$$S = \frac{\alpha \, \Delta^2}{\varrho \, \beta \, D^3} \qquad [3]$$

Ist weiter N die Anzahl der Teilchen pro Gramm der Substanz, so ist offenbar

$$N = \frac{1}{\varrho \beta D^3} \qquad [4]$$

Daraus ergibt sich schließlich auch

$$S = \alpha \Delta^2 N \qquad [5]$$

Der Zusammenhang der abgeleiteten Größen mit den statistischen Parametern d_g und σ_g ergibt sich, wenn wir die Gleichung [2] umformen:

$$\frac{\Sigma nd^3}{\Sigma n} = \frac{1}{\Sigma n} \cdot \frac{\Sigma n}{ln \, \sigma_g \sqrt{2\pi}} \cdot \int_0^\infty d^3 \cdot e^{-\frac{(lnd - lnd_g)^2}{2 \, ln^2 \sigma_g}} d(lnd)$$

und

$$\frac{\Sigma nd^2}{\Sigma n} = \frac{1}{\Sigma n} \cdot \frac{\Sigma n}{ln \, \sigma_g \sqrt{2\pi}} \cdot \int_0^\infty d^2 \cdot e^{-\frac{(lnd - lnd_g)^2}{2 \, ln^2 \sigma_g}} d(ln \, d)$$

Daraus folgt:

$$\frac{\Sigma nd^3}{\Sigma n} = e^{3 \, lnd_g + 4.5 \, ln^2 \sigma_g}$$

und

$$\frac{\Sigma nd^2}{\Sigma n} = e^{2 \, lnd_g + 2 \, ln^2 \sigma_g}$$

Gehen wir zu den dekadischen Logarithmen über, so bekommen wir:

$$\log D = \log d_g + 3{,}4539 \log^2 \sigma_g \qquad [6]$$

und

$$\log \Delta = \log d_g + 2{,}3026 \log^2 \sigma_g \qquad [7]$$

Mit Hilfe der Gleichung [6] und [7] können wir aus den Gleichungen [3] und [5] Δ und D eliminieren, und so folgt als Endresultat:

$$\log S = \log \frac{\alpha}{\varrho \beta} - \log d_g - 5{,}7565 \log^2 \sigma_g \qquad [3a]$$

$$\log N = \log \frac{1}{\varrho \beta} - \log d_g^3 - 10{,}3617 \log^2 \sigma_g \qquad [4a]$$

Aus den letzten Gleichungen geht hervor, daß sowohl die spez. Oberfläche als auch das Volumen eines diskret dispersen Systems Funktionen der statistischen Parameter d_g und σ_g sind, wobei als Verbindungsglied zwischen den unabhängigen und abhängigen Variablen der Faktor $\frac{\alpha}{\beta} = \gamma$ (γ = Formfaktor) erscheint, der die statistische Gestalt der Individuen charakterisiert. Ausgehend von d_g und σ_g kann man bei Kenntnis von γ ohne weiteres S, N, Δ — die Größe des Teilchens mit mittlerer Oberfläche — und D — die Größe des Teilchens mit mittlerem Volumen — angeben. Da überdies d_g den Dispersitätsgrad (Feinheit) des Systems und σ_g ein Maß für seinen Dispersionsgrad (Ab-

weichung von der Monodispersität) darstellt, erfüllen somit die statistischen Parameter die oben gestellten Bedingungen für zweckmäßige Kennzeichnung der diskret dispersen Systeme.

Diese Theorie stammt im Wesentlichen von Hatch und Choat (l. c.). Sie ist vielleicht deswegen unbeachtet geblieben, weil ihre Brauchbarkeit an experimentellen Schwierigkeiten bei der Bestimmung der spezifischen Oberfläche scheiterte. Nun hat sich aber die Lage in dieser Hinsicht soweit gebessert, daß man die Leistungsfähigkeit der Methode im ganzen überprüfen kann.

Um das zu verwirklichen, habe ich an einer Reihe von Metallpulvern granulometrische Analysen mikroskopisch ausgeführt und daraus d_g und σ_g sowie Δ und D berechnet. An denselben Pulvern ist die Messung der spez. Oberfläche (S) und die Anzahl (N) der Teilchen in Gramm der Substanz vorgenommen worden. Bei diesen Versuchen kommt den Carbonylpulvern besondere Bedeutung zu, da sie ja kugelförmige Teilchen haben, was für die Prüfung der Theorie besonders wertvoll ist.

III. Bestimmung der statistischen Parameter

Wie aus dem theoretischen Teil hervorgeht, bildet die Messung des Korndurchmessers d der Teilchen den Ausgangspunkt für die Bestimmung der statistischen Parameter. Dabei kommen zunächst nur mikroskopische Methoden in Betracht, da eine Kornanzahlverteilungskurve benötigt wird.

Die klassische Methode der Korngrößenmessung von Martin (l. c.) besteht darin, daß man mit Hilfe eines geeichten Okularmikrometers aufs Geratewohl eine Anzahl von Teilchen entlang einer fixen Richtung abmißt.

Ich habe diese Methode gebraucht, nicht zuletzt um meine Ergebnisse mit denen anderer Autoren vergleichen zu können.

Die mikroskopischen Präparate wurden nach verschiedenen Methoden vorbereitet, da dieselbe Methode kaum für mehrere Pulverarten taugt.

Ein kleines Quantum des gereinigten Pulvers wurde z. B. in Kanadabalsam mit Ultraschall dispergiert und erstarren gelassen. Auch Terpentin nach der Vorschrift von Green (21) hat sich bewährt. Zur Kontrolle wurde jede Pulverart in der Zählkammer nochmals ausgemessen. Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist sehr gut und beträgt $\pm$ 2%; bei Pulvern, die durch Reduktion hergestellt worden sind, ist sie etwas schlechter.

Als Beispiel ist in der Tab. 1 die Ausmessung und Auswertung des Hametageeisenpulvers (Siebfraktion 0,12 — 0,10 mm) angegeben.

Tabelle 1

d μ	n	$\log d$	d^2 10^4	nd^2 10^4	d^3 10^6	nd^3 10^6	% N_D
117	6	2,068	1,37	8,2	1,6	10	1,21
147	40	2,167	2,16	86,4	3,2	127	9,26
162	48	2,210	2,62	126,0	4,3	205	18,91
176	120	2,245	3,01	362,2	5,4	650	43,11
205	145	2,314	4,24	615,0	8,7	1262	72,31
235	86	2,370	5,50	474,0	12,9	1100	89,61
265	34	2,423	7,00	238,0	18,5	629	96,45
294	18	2,470	8,63	155,5	25,4	457	100,07

$\Sigma n = 497 \quad \Sigma nd^2 = 2065{,}3 \cdot 10^4 \quad \Sigma nd^3 = 4439{,}6 \cdot 10^6$

$$\Delta = \sqrt{\frac{\Sigma nd^2}{\Sigma n}} = 204\,\mu; \quad D = \sqrt[3]{\frac{\Sigma nd^3}{\Sigma n}} = 208\,\mu;$$

$$d_g = 186{,}5\,\mu; \qquad \sigma_g = 1{,}20$$

Die beiden Kolonnen log d_g und % N_D in der Tab. 1 dienen zur Bestimmung der statistischen Parameter d_g und σ_g nach der Gleichung [2], die graphisch integriert wird. Man verwendet dazu ein Koordinatensystem, in welchem als Ordinate die Wahrscheinlichkeitsfunktion und als Abszissse der Logarithmus der Korngröße d aufgetragen wird. Es wird nun für jede prozentuelle Anzahl (% N_D) der Teilchen, die gleich oder kleiner sind als die entsprechende Korngröße (d) der zugehörige Wert der Wahrscheinlichkeitsfunktion berechnet und als Ordinate in das erwähnte Koordinatensystem eingetragen. Um sich zeitraubendes Rechnen zu ersparen, gebraucht man vorgedruckte Blätter, bei denen die Ordinate direkt in Prozenten und die Abszisse (d) logarithmisch aufgeteilt sind. Die den einzelnen d-Werten entsprechenden Prozentwerte kommen so auf eine Gerade zu liegen. In der Abb. 1 und 2 sind die untersuchten Systeme auf diese Weise dargestellt (einige Pulver sind der Übersichtlichkeit des Bildes wegen ausgelassen). Die laufenden Nummern beziehen sich auf die Tab. 2, erste Kolonne.

d_g ist nun der dem $N_D = 50\%$ entsprechende Wert von d. σ_g berechnet man aus $d_{50{,}0\,\%} / d_{15{,}87\,\%}$ oder aus $d_{84{,}13\,\%} /$

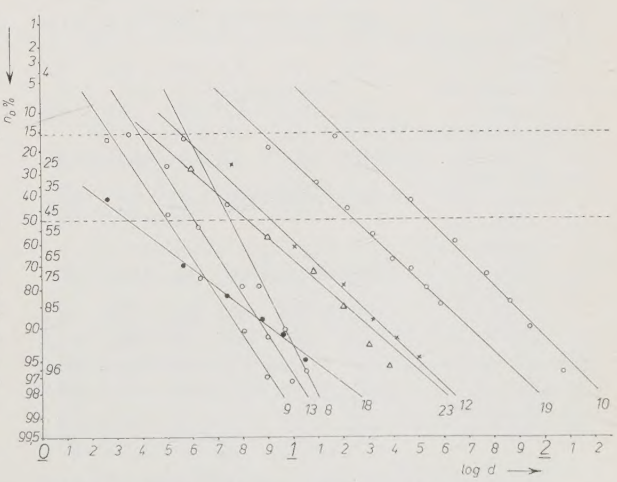


Abb. 2a. Durchgangscharakteristiken einiger Metallpulver

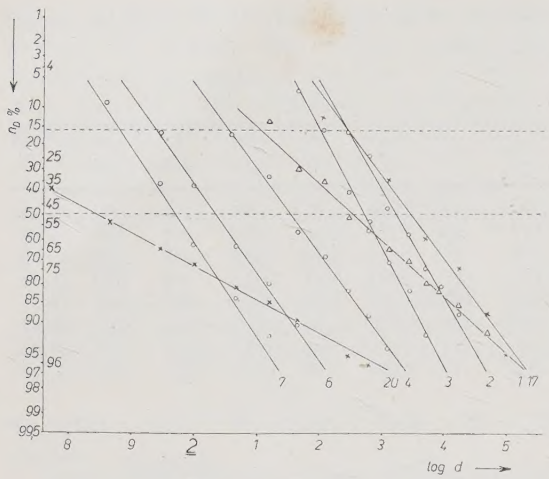


Abb. 2b. Durchgangscharakteristiken einiger Metallpulver

$d_{50,0\,\%}$. Die so erhaltenen Werte für d_g und σ_g befinden sich in der Tab. 2 und ebenso die auf Grund der Gleichung [6], [7] berechneten Werte für D und Δ.

Tabelle 2

Nr.	Pulver Art	Direkt $\Delta\mu$	$D\mu$	$d_g\mu$	$\sigma_g\mu$	Aus d_g u. σ_g $\Delta\mu$	$D\mu$
	Hametag Fe:						
1	0,20—0,15 mm	253,0	295,0	224,0	1,33	242,0	252,0
2	0,15—0,12 „	230,0	232,0	210,0	1,21	218,0	221,0
3	0,12—0,10 „	206,0	210,0	187,0	1,18	192,0	195,0
4	0,10—0,09 „	162,0	167,0	145,0	1,26	153,0	157,0
5	0,09—0,075 „	131,0	132,0	115,0	1,26	121,0	125,0
6	0,075—0,06„	124,0	126,0	110,0	1,25	116,0	119,0
7	0,06 > „	108,0	109,0	95,5	1,25	100,0	103,0
8	Eisencarbonyl 8	7,4	8,0	5,8	1,48	6,8	7,3
9	Eisencarbonyl Grade ME 21	3,8	4,1	3,2	1,65	4,1	4,7
10	Elektrolyteisen 26	58,4	67,5	38,0	1,82	54,5	65,5
11	Elektrolyteisen 44	43,0	48,0	24,0	2,18	44,0	60,1
12	Reduktionseisen	15,9	18,6	8,0	2,20	15,3	21,4
13	Nickelcarbonyl Grade A 24	5,2	5,9	4,2	1,66	5,4	6,2
14	Reduktionskobalt I	8,8	10,5	6,0	1,77	8,3	9,9
15	Reduktionskobalt II	11,9	14,8	8,3	2,04	14,2	18,02
16	Elektrolytkupfer 41	21,1	23,4	16,6	1,66	21,4	24,5
17	„Atomised Copper Powder“ 43	212,0	222,0	190,0	1,43	215,0	230,0
18	Reduktionskupfer	5,2	6,1	2,6	2,58	6,3	9,5
19	Zink 15	28,0	32,0	17,8	1,44	20,2	21,6
20	Aluminium 14	104,0	115,0	67,5	1,94	104,5	129,0
21	Blei 17	45,5	55,8	22,5	2,82	64,5	110,0
22	Molybdän 6	8,3	10,0	—	—	—	—
23	Wolfram 7	12,4	18,0	6,9	2,30	13,8	19,5

Aus der Tab. 2 und aus den Abb. 2a und 2b folgt, daß sich die Meßergebnisse der untersuchten Systeme tatsächlich auf die geschilderte Art darstellen lassen, womit die Berechnung von Δ und D sehr erleichtert ist. Die graphische Lösung der Gleichung [2] ist leicht und schnell durchführbar, und dem Einwand, sie basiere auf mikroskopischen Messungen, kann man begegnen mit dem Hinweis, daß der Weg zur ähnlichen Auswertung der Siebanalysen schon angebahnt ist (22) und an ähnlicher Auswertung der Sedimentationsanalysen derzeit gearbeitet wird.

IV. Bestimmung der Anzahl (N) der Teilchen in Gramm der Substanz

Bei der Bestimmung von N wurde von der Andreasenschen (23) Methode Gebrauch gemacht.

Als Zählkammer diente eine Kuvette 13,0 × 14,0 × 2,0 cm aus Plexiglas. Eine bestimmte durch Vorversuche ermittelte Pulvermenge wurde in 250 ccm Glyzerin-Wassermischung durch längeres und kräftiges Schütteln homogen dispergiert und schnell in die Zählkammer übergeführt. Das zurückgebliebene Pulver wurde abgewogen und berücksichtigt. Bei gröberen Pulvern wurde die Auszählung mit Hilfe einer Präparierlupe, bei feineren mit einem Reichert-Mikroskop vorgenommen. Als Zählokular diente ein 10 × 10 mm Reichert-Netz-Okular. Das ganze Meßfeld wurde an zehn verschiedenen Stellen abgezählt und jeder Versuch öfters wiederholt. Die Reproduzierbarkeit betrug ∓ 5,0%. Die Glyzerin-Wassermischung mit verschiedener Dichte eignet sich sehr gut für diese Zwecke. Die Auszählung sehr kleiner Teilchen ist allerdings wegen großer Agglomerationstendenz mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Die Meßergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt.

V. Spezifische Oberfläche (S)

Die spezifische Oberfläche wurde nach der Luftdurchlässigkeits-Methode mit einem Permometer *), der auf der Abb. 3 zu sehen ist, bestimmt.

Die Meßergebnisse wurden nach folgender Formel ausgewertet:

$$S = \frac{\sqrt{\frac{g}{k}}}{\varrho\,(1-\varepsilon)} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon^3 \cdot A \cdot \Delta P}{Q \cdot \eta \cdot L}}$$

Es bedeutet:

S = spezifische Oberfläche in cm^2/g,
g = Gravitationskonstante 981 cm/sec^{-2},
k = Kozeny-Faktor,
ϱ = Dichte des Pulvers,
ε = Porosität des Pulvers,
A = Querschnitt der Meßzelle = 7,85 cm^2,
ΔP = Druckdifferenz zwischen beiden Seiten der Pulversäule in cm H_2O,
Q = Strömungsmenge in cm^3/sec,
η = Viskosität der Luft = $1{,}87 \cdot 10^{-4}$ Poise,
L = Länge der Pulversäule in cm.

*) Die Bezeichnung Darcymeter soll für die Versuchsanordnungen zur Messung der Flüssigkeitsdurchlässigkeit vorbehalten bleiben.

Tabelle 3

Nr.	Pulver Art	Einwaage in g	Abgezählte Oberfl. in mm²	N
	Hametag Fe:			
1	0,20 — 0,15 mm	0,0450	100,0	$0{,}98 \cdot 10^5$
2	0,15 — 0,12 mm	0,0840	100,0	$1{,}35 \cdot 10^5$
3	0,12 — 0,10 mm	0,1790	100,0	$1{,}89 \cdot 10^5$
4	0,10 — 0,09 mm	0,1770	100,0	$3{,}61 \cdot 10^5$
5	0,09 — 0,075 mm	0,1000	100,0	$6{,}56 \cdot 10^5$
6	0,075 — 0,06 mm	0,0840	100,0	$7{,}77 \cdot 10^5$
7	0,06 >	0,0450	100,0	$12{,}01 \cdot 10^5$
8	Eisencarbonyl 8	0,0110	0,13	$8{,}00 \cdot 10^8$
9	Eisencarbonyl Grade ME 21	0,0100	0,13	$38{,}90 \cdot 10^8$
10	Elektrolyteisen 26	0,1800	0,82	$14{,}28 \cdot 10^6$
11	Elektrolyteisen 44	0,1000	0,13	$22{,}38 \cdot 10^6$
12	Reduktionseisen	0,0100	0,82	$4{,}82 \cdot 10^8$
13	Nickelcarbonyl Grade A 24	0,0100	0,13	$10{,}00 \cdot 10^8$
14	Reduktionskobalt I	0,0100	0,13	$19{,}15 \cdot 10^8$
15	Reduktionskobalt II	0,0200	0,13	$5{,}66 \cdot 10^8$
16	Elektrolytkupfer 41	0,0500	0,82	$1{,}07 \cdot 10^8$
17	„Atomised Copper Powder“ 43	0,2000	100	$2{,}44 \cdot 10^5$
18	Reduktionskupfer	0,0200	0,13	$4{,}28 \cdot 10^8$
19	Zink 15	0,0250	4,67	$27{,}18 \cdot 10^6$
20	Aluminium 14	0,0500	9,44	$19{,}17 \cdot 10^6$
21	Blei 17	0,1000	9,44	$15{,}16 \cdot 10^6$
22	Molybdän 6	0,0500	0,021	$30{,}30 \cdot 10^8$
23	Wolfram 7	0,0100	0,13	$2{,}50 \cdot 10^8$

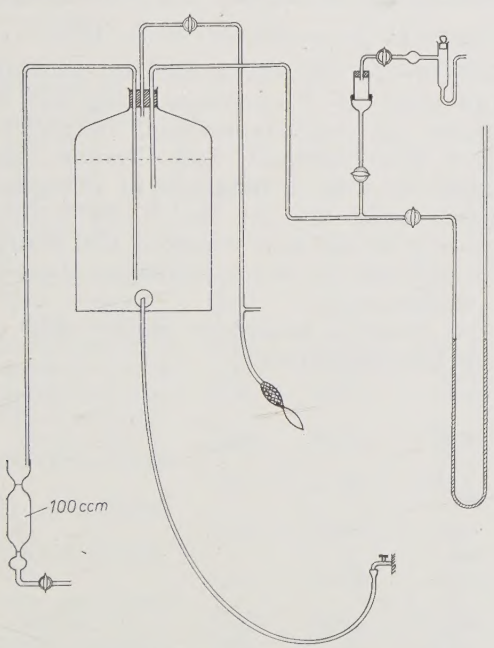


Abb. 3. Permometer

Was die Ableitung der Formel anbelangt, sei auf die Originalarbeiten verwiesen (24).

Der Kozeny-Faktor ist eine Konstante, die der Struktur des Hohlraumes Rechnung trägt. Carman (25) fand experimentell am Sand $k = 5{,}0 \pm 10\,\%$, Bartell und Osterhof (26) $k = 4{,}9$, Sullivan und Hertel (27) dagegen an Glaskugeln $k = 4{,}5$. Da sich die Hohlraumstruktur bei untersuchten Metallpulvern nicht wesentlich von der Struktur der von Kozeny untersuchten Sandpulver unterscheiden kann, habe ich für k den Wert 5,0 eingesetzt.

Unter Porosität (ε) versteht man das Porenvolumen pro 1 cm³ der Pulversäule. Man berechnet sie nach der Beziehung

$$\varepsilon = 1 - \frac{G}{\varrho A L}$$

wo G das Gleichgewicht des für die Messung verwendeten Pulvers bedeutet.

Das zu messende Pulver (50 g) wird zuerst gereinigt, die Fe-, Co-, Ni-Pulver auch entmagnetisiert und eine Stunde bei 105° C getrocknet. Man läßt das Pulver im Exsikkator auskühlen und schüttet es portionsweise in die Permeabilitätszelle, wobei das Schütteln der Zelle so lange fortgesetzt wird, bis die Höhe der Pulversäule sich nicht mehr ändert. Bei sehr feinen Pulvern wird die Pulversäule nach der Methode von Lea und Nurse (28) hergestellt. Die durchströmende Luft wird vorgetrocknet.

An dem Wassermanometer wird die Druckdifferenz (ΔP) zwischen beiden Seiten des Pulverbettes gemessen. Die Strömungsmenge Q wird an der verdrängten Wassermenge bestimmt, und zwar stoppt man die Zeit zwischen zwei Marken, die 100 ccm Wasser enthalten. Diese Größe wird wegen des Unterdruckes im Wasserreservoir entsprechend korrigiert. Der Druck und die Auslaufzeiten bei leerer Apparatur sind ebenfalls zu berücksichtigen.

Jede Messung derselben Füllung wird bei verschiedenen Drucken ausgeführt, um sich zu überzeugen, daß die Strömung wirklich laminar ist. Das ist der Fall, wenn Q gegen ΔP aufgetragen eine Gerade ergibt. Der Druck wird variiert, indem man die Länge des Auslaufrohres des Wasserreservoirs ändert.

Die Parallelversuche zeigen eine Streuung von $\pm$ 5,0%. Die Meßergebnisse befinden sich in der Tab. 4.

VI. Die Formfaktoren

Wir verfügen nun über die notwendigen Unterlagen (S, N, d_g, σ_g, bzw. Δ u. D), um daraus die Formfaktoren (α, β, γ) ableiten zu können.

Dazu benützen wie die Gleichungen [3] [4], [5]; wir könnten aber ebensogut von Gl. [3a] und [4a] Gebrauch machen.

Zunächst interessiert uns die homologe Reihe der Carbonyle, da man an diesem System wegen der regulären Kornform die Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment prüfen kann.

In der Abb. 4a ist die Gl. [4] für Carbonyleisen Nr. 7 und 8 im Koordinatensystem

Tabelle 4

Nr.	Pulver Art	Dichte ϱ	Porosität ε	S cm²/g
	Hametag Fe:			
1	0,20—0,15 mm			145
2	0,15—0,12 „			175
3	0,12—0,10 „			200
4	0,10—0,09 „	7,86	0,66	240
5	0,09—0,075 „			290
6	0,075—0,06 „			310
7	0,06 > „			350
8	Eisencarbonyl 8	7,86	0,37	940
9	Eisencarbonyl Grade ME 21	7,86	0,48	1820
10	Elektrolyteisen 26	7,86	0,50	486
11	Elektrolyteisen 44	7,86	0,48	502
12	Reduktionseisen	7,86	0,83	2800
13	Nickelcarbonyl Grade A 24	8,8	0,59	810
14	Reduktionskobalt I	8,9	0,84	7000
15	Reduktionskobalt II	8,9	0,83	3760
16	Elektrolytkupfer 41	8,96	0,70	1385
17	„Atomised Copper Powder“ 43	8,96	0,58	75
18	Reduktionskupfer	8,96	0,63	1400
19	Zink 15	7,13	0,42	540
20	Aluminium 14	2,7	0,49	620
21	Blei 17	11,34	0,39	450
22	Molybdän 6	10,20	0,81	1980
23	Wolfram 7	19,10	0,69	625

aufgetragen, wobei als Richtungskoeffizient der Oberflächenfaktor β resultiert. Leider

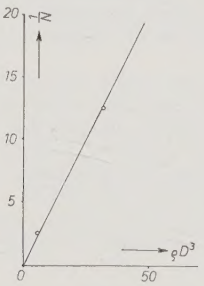


Abb. 4a. Bestimmung des Volumenfaktors β (= 0.400) beim Carbonyleisen

standen nur zwei Glieder dieser Reihe zur Verfügung. Da jedoch die theoretisch zu erwartende Gerade durch den Koordinatennullpunkt gehen muß, ergeben sich drei Punkte, wodurch die Lage der Gerade ziemlich gesichert erscheint. Sind die Teilchen kugelförmig, so würde man der Theorie nach $\beta = \pi/6 = 0{,}5234$ erwarten. Bezeichnen wir den Quotienten $\frac{\beta}{\pi/6} = \varphi_\beta$ als Volumsphärizität, so beträgt sie in unserem Fall 80,0%.

Die Abb. 4b zeigt die Bestimmung des Oberflächenfaktors α auf Grund der Glei-

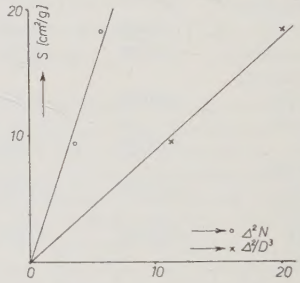


Abb. 4b. Bestimmung des Oberflächenfaktors α beim Carbonyleisen; $\alpha_o = 3.00$ $\alpha_x = 2.81$

chung [3] und [5] für dieselben 2 Systeme. Für kugelförmige Teilchen verlangt die Theorie $\alpha = \pi = 3{,}14$. Die Oberflächensphärizität $\frac{\alpha}{\pi} = \varphi_\alpha$ beträgt 92%. Obwohl der Wert für φ_β ein wenig niedrig erscheint, kann man die Übereinstimmung mit der Theorie als zufriedenstellend betrachten. Durch den Umstand, daß dieselben Messungen für d in Δ quadriert, in D dagegen kubiert auftreten, ist für β eine größere Streuung als für α zu erwarten, und so kann man sich den ein wenig niedrigen Wert für φ_β erklären.

Die nächste homologe Reihe sind die Hametageisenpulver.

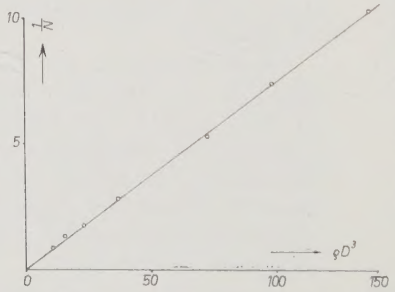


Abb. 5a. Bestimmung des Volumenfaktors β (= 0.075) beim Hametageisen

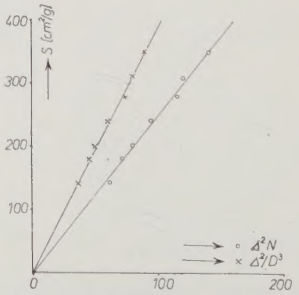


Abb. 5b. Bestimmung des Oberflächenfaktors α beim Hametageisen; $\alpha_o = 2.50$ $\alpha_x = 2.28$

Sie ist interessant, da sich nach einem Theorem von Lienau (29) die Gestalt der Teilchen bei fortschreitender Mahlung dem Würfel nähern sollte, was einem Steigen des γ-Wertes bis zu $\gamma = 6$ gleichkommen würde.

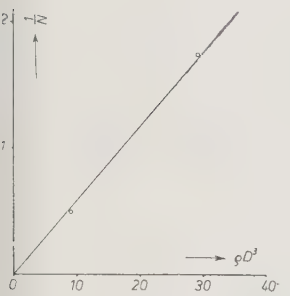


Abb. 6a. Bestimmung des Volumenfaktors β ($= 0.060$) beim Reduktionskobalt

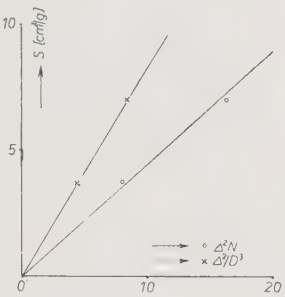


Abb. 6b. Bestimmung des Oberflächenfaktors α beim Reduktionskobalt; $\alpha_o = 4.45$ $\alpha_x = 4.45$

Bei der Reduktionskobalt-Reihe (Abb. 6a und 6b) sieht man, daß eine Änderung der Herstellungstemperatur auf die Sphärizität des Pulvers keinen Einfluß hat.

Die anderen Pulver standen leider nicht in homologen Reihen zur Verfügung.

Tabelle 5

Nr.	Pulver Art	α	β	γ
	Hametag Fe:			
1	0,20—0,15 mm			
2	0,15—0,12 „			
3	0,12—0,10 „			
4	0,10—0,09 „	2,45	0,075	32,7
5	0,09—0,075 „			
6	0,075—0,06 „			
7	0,06 > „			
8	Eisencarbonyl 8			
9	Eisencarbonyl Grade ME 21	2,90	0,420	6,35
10	Elektrolyteisen 26	1,12	0,033	37,0
11	Elektrolyteisen 44	1,16	0,026	44,5
12	Reduktionseisen	2,30	0,041	56,0
13	Nickelcarbonyl Grade A 24	3,06	0,520	5,9
14	Reduktionskobalt I	4,45	0,060	74,0
15	Reduktionskobalt II	4,45	0,060	74,0
16	Elektrolytkupfer 41	2,87	0,082	35,0
17	„Atomised Copper Powder“ 43	0,66	0,042	15,7
18	Reduktionskupfer	2,90	0,107	27,0
19	Zink 15	2,50	0,156	16,0
20	Aluminium 14	0,29	0,013	22,3
21	Blei 17	1,43	0,040	35,7
22	Molybdän 6	0,98	0,033	29,8
23	Wolfram 7	1,65	0,063	26,2

Die Zahlenangaben sind aus der Tab. 5 ersichtlich.

Zusammenfassung

1. Die Lage und Gestalt der Kornanzahlverteilungskurve eines diskret dispersen Systems ist mit der Angabe der statistischen Parameter d_g (geometrische mittlere Korngröße) und σ_g (geometrische Streuung) bestimmt.

2. Mit der Angabe der statistischen Parameter sind auch die wichtigsten physikalischen Eigenschaften eines diskret dispersen Systems: der Dispersitätsgrad d_g, der Dispersionsgrad σ_g, die spezifische Oberfläche S, die Anzahl N der Teilchen pro Gramm des Dispersoids, die Größe Δ des Teilchens mit mittlerer Oberfläche, und die Größe D des Teilchens mit mittlerem Volumen festgelegt.

3. Der erwähnte funktionelle Zusammenhang kann erst dann völlig ausgenützt werden, wenn die für die statistische Korngestalt jeder Pulverart charakteristischen Konstanten bestimmt werden. Das ist der Oberflächenfaktor α, der Volumenfaktor β und der Formfaktor γ.

4. Der Theorie entsprechend werden an 23 Metallpulvern mikroskopisch die granulometrischen Analysen ausgeführt; mit dem Zählkammerverfahren wird die Anzahl der Teilchen in Gramm der Substanz und mit der Luftdurchlässigkeit die spezifische Oberfläche bestimmt. Daraus werden die Formfaktoren berechnet, wobei die Carbonylpulver als Prüfstein verwendet werden.

Ich möchte an dieser Stelle dem Vorstand der Institute für Anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz, Herrn Prof. Dr. G. F. Hüttig für sein anregendes Interesse an dieser Arbeit und dem Verband der Bergwerke und Eisenerzeugenden Industrie, Wien, für verständnisvolle Unterstützung meinen herzlichen Dank aussprechen.

Literatur

1) Feitknecht, W., Fortschr. Chem. Physik Chem. **21**, 40 (1931); H. W., Kohlschütter, Kolloid-Z. **77**, 229 (1936).
2) Konopicky, K., Radex-Rundschau, **1948**, 141.
3) Rosin, P. und E. Rammler, Ber. Deutsch. Keram. Ges. **15**, 399 (1934).
4) Griffith, L., Canad. Journ. Research **21**, 57 (1943).
5) Hüttig, G. F., Plenarvortrag auf dem Europäischen Treffen für Chemische Technik, Frankfurt/M. 21. 5. 1952.
6) Theimer, O., Kolloid-Z. **128**, 1 (1952).
7) Vidmajer A., Monatshefte für Chemie **85**, 677 (1952).
8) Martin, G., Trans. Brit. Ceram. Soc. **23**, 61 (1923).
9) Gaudin, A. M., Trans. Inst. Mining and Met. Eng. **73**, 253 (1926).
10) Heywood, H., Publ. Inst. Mechan. Engineers (1933).
11) Weining, A. J., Quart. Colarado School Mines **28**, Nr. 3 (1933).
12) Bennett, J. G., Broken Coal, J. Inst. Fuel **10**, 22 (1936).

13) Roller, P. S., J. Franklin Inst. **223**, 609 (1937).
14) Szinger, E., Zement **1939**, S. 79, 231.
15) Schuhmann, R., Am. Inst. Mining. Metallurg. Engin., Publ. No. 1189.
16) Perrott, G. St. J., and S. P. Kinney, Journ. Amer. Ceram. Soc. **6**, 417 (1923).
17) Green, H., Journ. Franklin Inst. **204**, 713 (1927).
18) Hatch, T. and S. P. Choat, Journ. Franklin Inst. **207**, 369 (1929).
19) Drinker, P., Journ. Ind. Hyg. **7**, 305 (1925).
20) Loveland, R. P. and A. P. H. Trivelli, Journ. Franklin Inst. **204**, 193 (1927).
21) Green, H., Journ. Franklin Inst. **192**, 637 (1921).
22) Hatch, T. and S. P. Choat, Journ. Franklin Inst. **215**, 27 (1933); L. Žagar, Chem. Zt. **53**, 210 (1952).
23) Andreasen, A. H. M., VDI Forschungsheft 399, S. 3 (1939).
24) Lea, F. M. and R. W. Nurse, Symposium on Particle Size Analysis, Febr. **4**, 47 (1947).
25) Carman, P. C., Trans. Inst. Chem. Engers., London **15**, 150 (1937).
26) Bartell, F. E. and H. J. Osterhof, J. Phys. Chem. **32**, 1553 (1928).
27) Sullivan, R. R. and K. L. Hertel, J. Applied Phys. **11**, 761 (1940).
28) Lea, F. M. and R. W. Nurse, Journ. Soc. Chem. Ind. **58**, 277 (1939).
29) Lienau, C. C., J. Franklin Inst. **221**, 485 (1936).

Aus dem Forschungsinstitut der Glanzstoff-Courtaulds GmbH., Köln

Über Langperioden-Interferenzen bei synthetischen Fasern

Von Kurt Hess und Heinz Kiessig

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 15. November 1952)

1. Die Eigenschaften der großen Perioden

Polyamide und Polyester zeigen in Röntgenfaseraufnahmen meridiale Interferenzen großer Perioden. Diesen Interferenzen ist im allgemeinen eine starke Verbreiterung längs der Schichtlinien eigentümlich. Die Größe der Verbreiterung sowie auch die Interferenzlage hängt von Verstreckung und Temperung ab. Die Interferenz beschränkt sich nicht nur auf verstreckte Fasern; sie wird, wenn auch mit geringer Intensität in den erstarrten Schmelzen beobachtet, bei denen sie in Form von Debye-Scherrer-Ringen auftritt (1). Die auffallenden Erscheinungen sind inzwischen von verschiedenen Seiten bestätigt worden (2, 3, 4, 5, 6, 7, 13).

In Tab. 1 sind die aus den beobachteten Interferenzlagen berechneten großen Perioden für die bisher untersuchten Fälle zusammengestellt. Außer Tempern bewirkt auch Quellung in Phenollösung eine Vergrößerung der Periode, wie H. Zahn und U. Winter (6, 7) an Polyurethanfasern zeigen konnten (siehe auch 13). Beim Auswaschen der Phenollösung ist die Vergrößerung der Periode weitgehend reversibel. Auch konnten Zahn und Winter zeigen, daß eine Dehnung der Polyurethanfasern die Periode vergrößert und nach Entspannung der Fasern die Vergrößerung zum größten Teil zurückgeht.

Während die allgemein linienreichen und gut ausgebildeten Interferenzbilder der zugehörenden Kristallgitter durch Verstrekkung und Tempern der Interferenzlage nach bis auf geringfügige Änderungen (7,8,11) unbeeinflußt bleiben, hängen die in Frage stehenden Meridianreflexe gemäß den Angaben der Tabelle stark von diesen Behandlungen ab. Es kann daher nicht zweifelhaft sein, daß es sich in den Langperioden um ein durch ein Übergitter hervorgerufenes Interferenzsystem handelt, das von dem eigentlichen Kristallgitter unabhängig ist. Die chemische Struktur der in Frage stehenden Körperklasse liegt eindeutig fest und kann mit den Langperioden nicht in Zusammenhang gebracht werden. Die großen Perioden zeigen keine Abhängigkeit vom Molekulargewicht, wobei wir Molekulargewichte zwischen 2000 und 17000, Meibohm und Smith zwischen 26000 und 200000 prüften.

Die Ursache für die großen Perioden konnte daher nur die Kristallitgröße sein, wenngleich dies zu der unerwarteten Folgerung führt, daß die Kristallitlängen weitgehend einheitlich sind und in ihrer Größe gesetzmäßig von Wärmebehandlung und Verstreckung abhängen.

Die Untersuchungen von L. Wallner (11), die in unserem früheren Institut in Löwenberg i./Schl. durchgeführt wurden, führten zu einer Bestimmung der Länge der kristallinen Bereiche, während die Langperioden die Summe der Längen von Ordnungs- und Unordnungsbereich geben. Die von Wallner ermittelten Kristallitlängen sind kleiner als die von den gleichen Prä-

paraten erhaltenen Langperioden. Die gefundenen Zahlenwerte führen zu vernünftigen Größen über die Anteile an Ordnungs- und Unordnungsbereichen (12) und stellten somit eine wesentliche Stütze für die Erklärung der großen Periode dar.

2. Stellungnahme anderer Autoren

I. Fankuchen und H. Mark (2) geben für die beobachteten Reflexe eine Erklärung, die im wesentlichen mit unserer Annahme gittergeordneter Bereiche von durchschnittlich gleichmäßiger Größe übereinstimmt. Die Autoren äußern dabei allerdings etwas kompliziertere Vorstellungen, indem sie annehmen, daß die Interferenzen bei den verstreckten Fasern noch nicht vorhanden seien, sondern sich erst ausbilden, wenn die Fasern durch Hitze oder Quellung innerlich entspannt (relaxiert) werden. Die Verhältnisse liegen tatsächlich einfacher, da die normal verstreckten Fasern ohne Hitze- oder Quellungseinwirkung die Interferenzen bereits sehr deutlich zeigen. Die Intensitäten der Reflexe nehmen allerdings durch Tempern und bei der Behandlung mit Quellungsmitteln stark zu.

Auch Zahn, Kratky und Sekora (9) halten es gelegentlich ihrer Untersuchung an nitrierter Naturseide prinzipiell für möglich, daß eine periodische Anordnung von kristallinen Bereichen zu einem Übergitter führen kann, das Röntgeninterferenzen erzeugt.

H. Zahn und U. Winter kommen im Rahmen einer zusammenfassenden Diskussion verschiedener Möglichkeiten ebenfalls zu der Auffassung, daß die Kristallite die Ursache für die Langperioden darstellen. Schließlich glauben wir auch annehmen zu können, daß Meibohm und Smith grundsätzlich in ihrer Auffassung über die Ursachen der großen Perioden mit uns übereinstimmen.

3. Neue Versuchsergebnisse

Auch wir haben uns weiterhin mit der Erforschung dieser für die Faserstoffchemie grundsätzlich wichtigen Erscheinung beschäftigt. Im wesentlichen beziehen sich die neuen Arbeiten auf die Untersuchung gewalzter Fäden (höhere Orientierung), sowie auf die Untersuchung weiterer Faserarten. Bevor auf diese Ergebnisse eingegangen wird, sei noch kurz über Aufnahmen mit monochromatischer Strahlung und über Vollaufnahmen berichtet.

Monochromatische Aufnahme

Abb. 1 gibt eine Aufnahme von Perlon *U* bei 200 mm Filmabstand mit monochromatischer Strahlung anstatt gefilterter *Cu K*-Strahlung. Da diese Aufnahme mit den früheren mit gefilterter, also nicht streng monochromatischer, Strahlung aufgenommenen Diagrammen übereinstimmt, ist bestätigt, daß die verbleibende kontinuierliche Strahlung ohne sichtbaren Einfluß ist.

Ein von uns aufgenommenes Kleinwinkelröntgendiagramm von verstreckten Polyurethanfäden mit gefilterter Strahlung ist in der Arbeit von R. Hosemann (17) enthalten.

Abb. 1. Monochromatische Aufnahme der Langperiodeninterferenz von Perlon U
$J = 73$ Å Filmabstand = 200 mm
Cu $K\alpha$-Strahlung an Steinsalz reflektiert, Faserrichtung senkrecht

Vollaufnahmen

In Abb. 1 sind neben der Langperiodeninterferenz keine Interferenzen des normalen Atomgitters mehr erfaßt. Um beide Interferenzarten auf eine Aufnahme für Vergleichszwecke nebeneinander zu erhalten, ist der Filmabstand entsprechend zu verkleinern. Abb. 2 gibt die Aufnahme von Perlon *L* mit 90 mm Filmabstand, wobei zur Erkennung der Inneninterferenz mit äußerst kleinem Abdeckscheibchen gearbeitet worden ist. Die Aufnahme läßt erkennen, daß der Langperiodenreflex sehr intensiv ist und auf dem Film die Schwärzung der stärksten Äquatorinterferenz übertrifft. Bei Vergrößerung des Filmabstandes, wie er für die genauere Untersuchung des Langperiodenreflexes erforderlich ist, wachsen allerdings die Belichtungszeiten so stark an, daß der Eindruck einer schwachen Interferenzerscheinung entstehen könnte.

Tabelle 1

Zusammenstellung der früheren Untersuchungen über Langperioden

Polymeres Produkt aus: (Handelsname)	Behandlung	Periodizität J (Å)	Ausbildungsart und Lage der Interferenz	Intensität	Autoren
ε-Aminocapronsäure (Perlon L)	verstreckte Faser	74	strichförmiger Meridianreflex		(1)
	Faser bei 214° C getempert	123	punktförmiger Meridianreflex	sehr stark	
	erstarrte Schmelze	115	Interferenzring		
	in Wasser bei 100° C behandelt	76	strichförmiger Meridianreflex		
Hexamethylendiamin und Adipinsäure (Nylon (6;6))	verstreckte Faser	74	strichförmiger Meridianreflex		
	bei 220° C getempert	85	geringe strichförmige Verbreiterung	sehr stark	
	erstarrte Schmelze	88	Interferenzring		
	in Phenollösung gequollen	140	Meridianreflex		(14)
	verstreckte Faser	75	strichförmiger Meridianreflex	schwach	(4, 5)
	30 Minuten in Wasser bei 100° C fest eingespannt	83	strichförmiger Meridianreflex	ziemlich stark	
	30 Minuten in Wasser bei 100° C frei geschrumpft	82	strichförmiger Meridianreflex	stark	
	30 Minuten mit 7%iger Phenollösung bei 75° C behandelt und wieder ausgewaschen	100	geringe strichförmige Verbreiterung	stark	
	Mischung mit Nylon (6;10) im Verhältnis 95:5 bei 212° C 6-fach verstreckt	98	Vierpunktdiagramm $\delta = 30°$		
Hexamethylendiamin und Korksäure	erstarrte Schmelze	93	Interferenzring	—	(1)
Hexamethylendiamin u. Sebacinsäure (Nylon (6;10))	erstarrte Schmelze	89	Interferenzring	—	
	verstreckte Faser	75	strichförmiger Meridianreflex	sehr schwach	(4, 5)
	30 Minuten in Wasser bei 100° C fest eingespannt	89	strichförmiger Meridianreflex	schwach	
	30 Minuten in Wasser bei 100°C frei geschrumpft	87	Vierpunktdiagramm	ziemlich schwach	
	30 Minuten in 7%iger Phenollösung bei 75° C behandelt und wieder ausgewaschen	102	geringe strichförmige Verbreiterung	sehr, sehr stark	
Hexamethylendiamin u. Hexadecandicarbonsäure	erstarrte Schmelze	139	Interferenzring		(1)
Hexamethylendiisozyanat u. Butylenglykol (Perlon U)	verstreckte Faser bei 20° C	75	Meridianreflex		(6, 7)
	bei 100° C getempert	78	„		
	bei 110° C getempert	78	„		
	bei 120° C getempert	78	„		
	bei 130° C getempert	78	„		

Hexamethylendiisozyanat u. Butylenglykol (Perlon U)	bei 140° C getempert	83	Meridianreflex	
	bei 150° C getempert	92	„	
	bei 160° C getempert	102	„	
	bei 170° C getempert	120	„	
	in Wasser bei 100° C behandelt	98	„	
	in Wasser bei 130° C behandelt	104	„	
	in Wasser bei 145° C behandelt	132	„	
	bei 170° C 2 Stunden unter Spannung getempert	114	„	
	dieses Präparat um 10% gedehnt	140	„	
	entspannt	120	„	
	verstreckte Faser	75	„	
	in 5%iger Phenollösung gequollen	104	„	
	wieder ausgewaschen in Wasser	92	„	
	2 Stunden in Wasser bei 145° C getempert	120	„	
	dieses Präparat in 5%iger Phenollösg. gequollen	146	„	
	wieder ausgewaschen in Wasser	126	„	
ω-Oxyundecansäure	verstreckte Faser	139	strichförmiger Meridianreflex	(1)
	unverstreckte Faser	160	Meridianreflex auf dem Debye-Kreis verbr.	
	bei 80° C getempert	210	fast punktförmiger Meridianreflex	
	erstarrte Schmelze	185	Interferenzring	
ω-Oxydecansäure	verstreckte Faser	161	strichförmiger Meridianreflex	
	unverstreckte Faser	180	Meridianreflex auf dem Debye-Kreis verbr.	
	bei 45° C getempert	167		
	erstarrte Schmelze	199	Interferenzring	
Terephthalsäure und Glykol (Terylen)	unverstreckte und unbehandelte Faser	—		(4,5)
	25% geschrumpft durch Wärmebehandlung	86	Interferenzring	
	5 fach verstreckt			
	11% geschrumpft durch Wärmebehandlung	77	strichförmiger Meridianreflex	
	22% geschrumpft durch Wärmebehandlung	104	strichförmiger Meridianreflex	
Äthylen	a) 7,6 fach verstreckt	155	Vierpunktdiagramm $\delta = 45°$	
	b) durch Erhitzen in Wasser um 26% geschrumpft auf die Länge 5,6	180	Vierpunktdiagramm $\delta = 42°$	
	c) wieder verstreckt auf die Länge 11,2	175	Vierpunktdiagramm $\delta = 51°$	
	d) (a) durch Erhitzen in Wasser um 42% auf die Länge von 4,4 geschrumpft	200 105	Vierpunktdiagramm $\delta = 35°$	
Vinylalkohol	14 fach verstreckt	?	Vierpunktdiagramm $\delta = 36°$	
	4,8 fach verstreckt	?	Vierpunktdiagramm $\delta = 25°$	

δ = Winkel zwischen Meridian und Verbindungslinie Mittelpunkt-Reflex.

Untersuchungen an gewalzten Präparaten

Schichtlinienverbreiterung der Langperioden-Interferenzen und Kristallitbreite

Eine besondere Eigentümlichkeit der Langperiodeninterferenzen ist ihre starke Verbreiterung in Richtung der Schichtlinien, die von der bekannten Verbreiterung in Richtung des Reflexionskreises unterschieden werden muß. Beim Tempern der verstreckten Fäden nimmt die Schichtlinienverbreiterung ab. Sie wurde bereits früher eingehend diskutiert (1, s. S. 208) und mit der Kristallitbreite in Zusammenhang gebracht.

Wir betrachten dafür zwei extreme Fälle, von denen der eine sehr dünne Kristallite, der andere dicke Kristallite darstellen möge. Der erste Fall kommt einem Liniengitter nahe, dessen Interferenzbild sich in gleichmäßig geschwärzten Schichtlinien äußert. Im anderen Fall haben die interferierenden Lagen eine solche Breite, daß ein Schichtengitter vorliegt, dem als Interferenzbild Punkte zuzuordnen sind. Die praktischen Beispiele ordnen sich zwischen diese beiden Fälle ein, dementsprechend sind die Interferenzen bei breiten Kristalliten schmal und bei schmalen Kristalliten seitlich verbreitert.

Im Hinblick auf die weiter unten behandelten Ergebnisse von Meibohm und Smith ist die Frage wichtig, ob die Ordnung, die die Langperiodenreflexe verursachen, ein- oder mehrdimensional ist. Da der eindimensionale Fall bei den synthetischen Fäden offenbar nie erreicht wird, handelt es sich in allen Beispielen um mehrdimensionale Ordnung. Das Vorliegen einer mehrdimensionalen Ordnung macht es nicht erforderlich, daß auch in der Seitenrichtung eine Periodizität für die Kristallitbreite auftreten muß, denn allein die seitliche Ausdehnung der interferierenden Elemente bedingt die mehrdimensionale Ordnung.

Bisher sind Mizelldicken im Zusammenhang mit der bekannten aequatorialen kontinuierlichen Kleinwinkelstreuung diskutiert worden. Im Gegensatz zu den natürlichen Fasern ist die Kleinwinkelstreuung bei den synthetischen Fäden im allgemeinen nur schwach ausgebildet, was auf eine größere Dicke der Ordnungsbereiche hinweist. O. Kratky, A. Sekora und R. Treer (10) konnten an höher orientierten Zellulosepräparaten in Abhängigkeit von der Mizellform unterschiedliche Kleinwinkelstreuung feststellen, wobei der größeren Mizellbreite, die sich in die Walzebene orientiert, die schwächere Kleinwinkelstreuung entspricht. Besteht die Auffassung zu Recht, daß die Schichtlinienverbreiterung der meridialen Kleinwinkelreflexe durch die Dicke derMizellsträngeverursacht ist, dann müssen auch höher orientierte Präparate von Polyamiden die unterschiedliche Mizelldicke in der Breite der Kleinwinkelreflexe erkennen lassen.

Die Untersuchung der meridialen Kleinwinkelreflexe an höher orientierten Präparaten von Perlon L

Gewalzte, verstreckte Borsten von Perlon *L* (Poly-ε-aminocapronsäure) wurden in der 90 und 400 mm-Kammer senkrecht und parallel zur Walzebene (Walzrichtung senkrecht) durchstrahlt. Die Abb. 3 und 4 geben die Aufnahme mit A = 90 mm, so daß die Überperiode (Reflex am Durchstoßpunkt) zusammen mit dem Weitwinkeldiagramm zu erkennen ist. Aus dem Unterschied in den Weitwinkelreflexen bei den beiden Durchstrahlungsrichtungen geht die einkristallähnliche Orientierung des gewalzten Präparates hervor. Die oben besprochene Abb. 2 ist das Faserdiagramm des nicht gewalzten Ausgangspräparates. Bei dem Vergleich von Abb. 3 und 4 wird bereits die Verschiedenheit der Breite des meridialen Reflexes ersichtlich. Die Erscheinung ist noch deutlicher bei Verwendung der 400 mm-Kammer (Abb. 5 u. 6). Die unterschiedliche Interferenzbreite deutet im Sinne der obigen Ausführungen auf eine unterschiedliche Kristallitbreite in den beiden Durchstrahlungsrichtungen hin. Die Beobachtung, daß Faserpräparate aus Perlon *L* durch Walzen einkristallähnlich orientiert werden können, beweist, daß die Ordnungsbereiche im Querschnitt verschiedene Dimensionen haben, d. h., daß die Mizellen ähnlich der Zellulose bändchenförmig sind. Da die Bändchen beim Walzen sich mit der Breitseite in die Walzebene einstellen, bietet sich bei senkrechter Durchstrahlung die Breitseite der Bändchen, bei paralleler Durchstrahlung ihre schmale Seite dar. In Bestätigung der obigen Anschauung bildet sich dementsprechend der Kleinwinkelreflex auf dem Meridian aus: bei Durchstrahlung der breiten Seite ist die Schichtlinienverbreiterung des Kleinwinkelreflexes klein (Abb.

Abb. 2. Vollaufnahme von Perlon L
Neben den Weitwinkelinterferenzen ist die Langperiodeninterferenz in der Nähe des Durchstoßpunktes mit $J = 74$ Å vorhanden
Filmabstand = 90 mm
Gefilterte Cu $K\alpha$-Strahlung bei dieser und den folgenden Aufnahmen

Abb. 3. Walzpräparat von Perlon L
Senkrecht zur Walzebene durchstrahlt, Walzrichtung senkrecht. Filmabstand = 90 mm

Abb. 4. Walzpräparat von Perlon L
Parallel zur Walzebene durchstrahlt, Walzrichtung senkrecht. Filmabstand = 90 mm

3 u. 5), bei Durchstrahlung der schmalen Seite groß (Abb. 4 u. 6)*).

Die besondere Bedeutung dieses Ergebnisses liegt in der Bekräftigung unserer früheren Annahme, daß es sich in den meridialen Kleinwinkelreflexen um Interferenzen handelt, die durch die Größe der Ordnungsbereiche verursacht werden, da die Schichtlinienverbreiterung im Einklang mit der Walzorientierung der Kristallite steht.

Kontinuierliche Kleinwinkelstreuung und Verbreiterung des meridialen Reflexes

Die Orientierungsversuche äußern sich im meridialen Kleinwinkelreflex an Perlon *L* in gleicher Weise wie nach der Untersuchung von Kratky der kontinuierliche Äquatorreflex bei Zellulose. Trotzdem hat man den Eindruck, daß die beiden Reflexe in ihrer Verbreiterung durchaus nicht proportional gehen, indem entsprechend den Abb. 5 u. 6 bei Perlon *L* die äquatoriale Interferenz wesentlich weniger verbreitert ist als die meridiale. Andererseits sind wir bei den synthetischen Fäden auch Fällen begegnet, in denen die Kleinwinkelstreuung auf dem Äquator viel breiter ist als die auf dem Meridian, wie aus dem Kleinwinkeldiagramm von Rilsan in Abb. 7 hervorgeht. Dieses Polyamid aus (11 — Aminoundecansäure) ist ebenfalls aus der Schmelze gesponnen worden. Diese Verhältnisse bedürfen noch einer eingehenden experimentellen Untersuchung. Für Fälle, wie sie bei Perlon *L* und bei synthetischen Fasern in

*) Langperiodenaufnahmen an höher orientierten Präparaten von Perlon L sind bereits 1944 in unserem früheren Institut in Löwenberg i./Schl. zusammen mit Herrn Wallner mit dem gleichen Ergebnis durchgeführt worden; die Unterlagen sind verlorengegangen.

Abb. 5. Walzpräparat von Perlon L
Senkrecht zur Walzebene durchstrahlt, Walzrichtung senkrecht. Filmabstand = 400 mm

Abb. 6. Walzpräparat von Perlon L
Parallel zur Walzebene durchstrahlt, Walzrichtung senkrecht. Filmabstand = 400 mm

der Regel gegeben sind, ist der meridiale Kleinwinkelreflex für eine Behandlung der Beziehung zwischen Interferenzbreite und Kristallitbreite offenbar geeigneter als die nur schwach ausgebildete äquatoriale Kleinwinkelstreuung. Bisher fehlt allerdings die Grundlage für eine quantitative Auswertung des Zusammenhanges von Interferenzverbreiterung auf der Schichtlinie und Kristallitdicke.

Abb. 7. Langperiodeninterferenz von Rilsan mit starker kontinuierlicher Kleinwinkelstreuung. $J = 84$ Å
Filmabstand = 400 mm

Abb. 8. Langperiodeninterferenzen von Terylene als Vierpunktdiagramm
J = 118 Å, d = 82 Å, δ = 45°
Filmabstand = 400 mm

Die Ausbildung von Langperioden-Interferenzen in Form von Schichtlinienreflexen

Arnett, Meibohm und Smith (4 u. 5) geben in ihren Arbeiten Interferenzbilder für mehrere Fälle synthetischer Fäden, in denen die Langperioden-Interferenzen nicht in Form von meridialen Reflexen, sondern als deutliche Vierpunkt-Diagramme auftreten. Beispiele für diese Fälle sind Polyäthylen, Mischkondensat aus Polyamid

Abb. 9. Langperiodeninterferenz von Kuralon als Vierpunktdiagramm
$J = 150$ Å, $d = 137$ Å, $\delta = 24°$
Filmabstand = 400 mm

(6;6) und Polyamid (6;10) sowie Polyamid (6;10) und schließlich Polyvinylalkohol. Auch wir haben solche Vierpunktdiagramme bei synthetischen Fäden beobachtet und zwar bei Terylen (Abb. 8) und der japanischen Kuralon-Faser (Polyvinylalkohol mit Formalin gehärtet) (Abb. 9).

Die sich aus dem Vierpunktdiagramm ergebende Identitätsperiode ist bei Terylen etwa 120 Å, bei Vinylon etwa 150 Å. Bei Terylen liegen die Schichtlinienreflexe wohl weit auseinander, aber durch die starke Schichtlinienverbreiterung jedes Reflexes fließen die beiden Reflexe ineinander, wobei jedoch ein deutliches Minimum auf dem Meridian erhalten bleibt. Meibohm und Smith (5) finden bei den verstreckten Fäden von Terylen keinen Langperiodenreflex. Erst nach dem Tempern (Relaxieren) beobachten sie Reflexe auf den Schichtlinien wie bei Nylon oder Polyäthylen. Demgegenüber finden wir die Schichtlinienreflexe bereits bei den nicht durch Tempern relaxierten Fäden. Das in Abb. 8 wiedergegebene Diagramm entspricht den nicht nachbehandelten verstreckten Fäden. Auch ist in unserem Fall die Periode wesentlich größer als bei Meibohm und Smith.

Auch bei Polyäthylen bestehen größere Unterschiede zwischen den Beobachtungen der amerikanischen Autoren und uns. Während Meibohm und Smith sehr scharf ausgeprägte Vierpunktdiagramme erhalten, beobachten wir bei Polyäthylen nur eine meridiale Interferenz, deren Identitätsperiode 98 Å beträgt und wesentlich kleiner ist als Meibohm und Smith mit 155 Å bis 200 Å finden. Wir nehmen an, daß die Unterschiede in den Meßergebnissen durch die Verschiedenheit der Präparate verursacht sind.

Das Auftreten der großen Perioden in Form eines Vierpunktdiagramms ist überraschend, weil dadurch gezeigt ist, daß die Regelmäßigkeit im Bau der kristallinen Bereiche größer ist, als man dies je hätte vermuten können, da in der Regel Kristallitgrößen statistisch streuen. Auch im vorliegenden Fall sollte man eine gewisse Streuung der Kristallitgröße annehmen, da die Reflexe nicht in höheren Ordnungen auftreten. Nur in Ausnahmefällen wird die zweite Ordnung beobachtet. Wir sind mit Meibohm und Smith durchaus darin einig, daß das Auftreten eines Vierpunktdiagramms bei den langen Perioden eine mehrdimensionale Ordnung bedeutet. Wir nehmen jedoch an, daß diese Forderung entsprechend den vorangehenden Ausführungen bereits auch schon für die Fälle mit meridialen Reflexen zutrifft. Es bedarf aber noch einer umfassenden Untersuchung, um den Effekt des Vierpunktdiagrammes für den Feinbau ganz zu verstehen.

Zweifellos kann das Auftreten eines Vierpunktdiagrammes auch für die großen Perioden nicht anders gedeutet werden wie bei normalen Kristallgittern, d. h. es ist anzunehmen, daß die der Interferenz entsprechende Fläche zur Faserachse geneigt ist. Die Neigung ist praktisch gleich dem Winkel δ, der von dem Meridian und der Verbindungslinie Mittelpunkt-Reflex gebildet wird. Die naheliegende Vermutung, daß der Neigungswinkel der Begrenzungsebenen mit der Gitterstruktur zusammenhängt, wird durch die Tatsache widerlegt, daß der Winkel δ in Abhängigkeit von der Behandlung der synthetischen Fäden beim gleichen Ausgangsmaterial variiert.

Wir haben bereits früher aus dem Auftreten der meridialen Reflexe im Rahmen ihrer Deutung als Ausdruck eines periodischen Wechsels von Ordnungs- und Unordnungsbereich angenommen, daß der Übergang von Ordnung in Unordnung unstetig ist und dies in dem angegebenen Schema zum Ausdruck gebracht. (1, Abb. 15) Diese Forderung dürfte in erhöhtem Maße für die Fälle gelten, bei denen ein Vierpunktdiagramm auftritt. Wir stimmen den amerikanischen Autoren darin zu, daß die erweiterte Feststellung des Auftretens der großen Periode in Form eines Vierpunktdiagramms eine noch weitergehende Regelmäßigkeit der Strukturelemente erfordert,

Tabelle 2

Zusammenstellung weiterer Ergebnisse der Untersuchungen über Langperioden

Polymeres Produkt aus: (Handelsname)	Behandlung	Periodizität J (Å)	Netzebenenabstand d (Å)	Vierpunkt-Diagramm δ
Hexamethylendiisozyanat (Perlon U)	verstreckte Faser	73		
	verstreckte Faser in 5%iger Phenollösung gequollen	117		
	wieder ausgewaschen und getrocknet	94		
11-Aminoundecansäure (Rilsan)	verstreckte Faser	84		
Terephthalsäure und Glykol (Terylen)	verstreckte Faser	118	82	45°
	$^1/_2$ Stunde bei 200—230° C getempert	121	90	42°
Äthylen (Lupolen H)	Präparat gedehnt	98		
Vinylalkohol, gehärtet (Vinylon und Kuralon)	verstreckte Faser	150	137	24°
Acrylnitril (Orlon)	keine große Periode			

δ = Winkel zwischen Meridian und Verbindungslinie Mittelpunkt-Reflex

als im Falle der meridialen Reflexe angenommen werden konnte.

Die besprochenen neuen Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die darin auch noch aufgenommene Orlonfaser, die bekanntlich aus einer Lösung von Polyacrylnitril gesponnen wird, zeigt auffallenderweise weder im ungetemperten noch im getemperten Zustand eine Interferenz mit großer Periode; es ist nur eine äquatoriale, kontinuierliche Kleinwinkelstreuung zu erkennen. Die Orlonfasern verhalten sich in dieser Beziehung wie Zellulose, die als natürliche Faser oder in Form künstlicher Fäden bisher keine Interferenzen mit großen Perioden zu erkennen gibt.

4. Vergleich der Langperiodeninterferenzen bei synthetischen Faserstoffen mit denen bei Sehnen, Muskelfasern und Keratinen

Man wird unwillkürlich zu der Frage gedrängt, inwieweit die bei den synthetischen Fasern beobachteten Langperioden mit denen im Zusammenhang stehen, die von Bear, Kratky u. a. (14, 15, 16,) bei natürlichen Sehnen, Muskeln und Fasern beobachtet worden sind und die bis zu sehr hohen Ordnungen auftreten. Während bei den großen Perioden der synthetischen Fasern chemische Ursachen ausgeschlossen sind, die Periodizität vielmehr durch eine eigenartige Regelmäßigkeit der gittergeordneten und gitterungeordneten Bereiche längs der Faserrichtung verursacht ist, werden bei den genannten natürlichen Faserstoffen in erster Linie die großen Perioden auf chemische Ursachen zurückgeführt. Dabei kommt der periodische Einbau von charakteristischen Gruppen in die Molekülketten in Frage oder der Aufbau aus periodisch angeordneten Schichten aus chemisch differenten Substanzen. Es ist schwer zu entscheiden, wieweit darüber hinaus verschiedene Zustände der Gitterordnung, die periodische Dichteschwankungen verursachen, eine Rolle spielen.

Zusammenfassung

Bei fast allen synthetischen Fäden treten Interferenzen großer Perioden auf, die als Ausdruck eines periodischen Wechsels von Ordnungs- und Unordnungsbereichen gedeutet worden sind. Die Größe der Periode ist die Summe der Länge von Ordnungs- und Unordnungsbereich. Es wird eine Zusammenstellung der bisherigen Untersuchungen der Langperioden bei synthetischen Faserstoffen gegeben. Die beobachteten Perioden liegen zwischen 70 und 200 Å und stehen nicht mit der Faserperiode im Zusammenhang, die der Länge der chemischen Grundgruppe oder einem ganzen Vielfachen hiervon entspricht. Die synthetischen Fasern bilden somit ein Übergitter, das die Langperiodenreflexe verursacht. Durch Tempern der Fasern werden die Langperioden vergrößert, ebenso durch Quellung in Phenollösung. Nach Auswaschen des Quellungsmittels geht die Vergrößerung der Periode teilweise zurück.

Die Reflexe weisen eine ausgesprochene Verbreiterung längs der Schichtlinie auf. Beim Tempern der Fasern nimmt diese Verbreiterung ab. Sie wird in Beziehung zur Breite der Kristallite gebracht. Schmale Kristallite zeigen eine starke Verbreiterung, bei breiten Kristalliten wird eine geringe Verbreiterung erhalten.

Einkristallitähnliche Präparate von Perlon L, die durch Walzen verstreckter Borsten erhalten werden, zeigen bei Durchstrahlung senkrecht zur Walzebene eine geringe, bei Durchstrahlung parallel zur Walzebene eine starke Schichtlinienverbreiterung der Reflexe der großen Periode. Dementsprechend wird die breite bzw. schmale Seite der Ordnungsbereiche durchstrahlt. Die Ordnungsbereiche sind daher bändchenförmig.

Die Aufnahme mit monochromatischer Röntgenstrahlung beweist, daß das Kontinuum in der üblichen gefilterten Strahlung keine Fälschung der Diagramme bewirkt. Vollaufnahmen, die neben dem Langperiodenreflex auch die Interferenz des Atomgitters enthalten, zeigen die große relative Intensität des Reflexes des Übergitters.

Die Beobachtung von Meibohm und Smith, nach der die große Periode in Form von Vierpunktdiagrammen auftritt, konnte für Terylen und formalingehärtete Polyvinylalkoholfäden bestätigt werden. Die Bedeutung dieser Erscheinung wird diskutiert.

Literatur

1) Hess, K. und H. Kiessig, Naturwiss. **31**, 171 (1943); Z. phys. Chem. (A) **193**, 196 (1944).
2) Fankuchen, J. und H. Mark, J. Appel, Phys. **15**, 364 (1944).
3) Zahn, H. und K. Kohler, Kolloid-Z. **118**, 115 (1950).
4) Arnett, L. M., E. P. H. Meibohm und A. F. Smith, J. Polymer Sc. **5**, 737 (1950).
5) Meibohm, E. P. H. und A. F. Smith, J. Polymer Sc. **7**, 449 (1951).
6) Zahn, H., Melliand Textilber. **32**, 534 (1951).
7) Zahn, H. und U. Winter, Kolloid-Z. **128**, 142 (1952).
8) Brill, R., J. f. prakt. Chemie **161**, 49 (1942) s. S. 56.
9) Zahn, H., O. Kratky und A. Sekora, Z. Naturforsch. **6b**, 9 (1951).
10) Kratky, O., A. Sekora und R. Treer, Z. Elektrochem. **48**, 587 (1942).
11) Wallner, L. G., Monatsh. **79**, 279 (1948); **79**, 87 (1948).
12) Kratky, O., Kolloid-Z. **120**, 24 (1951).
13) Bergmann, M. E., J. Fankuchen und H. Mark, Textile Research J. **18**, 1 (1948).
14) Bolduan, O. E. A. und R. S. Bear, J. Polymer. Sc. **5**, 159 (1950).
15) Kratky, O. und A. Sekora, J. makromol. Chem. **1**, 113 (1943).
16) Kratky, O., J. Polymer Sc. **3**, 195 (1948).
17) Hosemann, R., Acta Cryst. **4**, 520 (1951).

Aus dem Forschungs- und Kontroll-Laboratorium der H. Bahlsens Keksfabrik K. G., Hannover

Bestimmung von Korngröße, Kornoberfläche und Korngewicht bei pflanzlichen Stärken

Von Ernstgeorg Hanssen, Erika Dodt und Ernst-Georg Niemann)*

Mit 18 Abbildungen

(Eingegangen am 20 Dezember 1952)

1. Einleitung

Die Stärke kommt in den Nährgeweben der Pflanzen in Form von Körnern vor, deren Größe und Gestalt für die Pflanzenart charakteristisch sind. Eine zuverlässige Bestimmung der Korngröße ist aus verschiedenen Gründen erwünscht, da das physikalische, chemische und technologische (29) Verhalten der Stärken u. a. eine Funktion der Korngröße ist. So fanden z. B. G. G. Naudain (22), C. L. Alsberg (1), M. P. Neumann (23) sowie F. Fischler u. J. Schwaibold (9) bei der Stärkeverkleisterung, daß die grobmorphologischen Veränderungen zuerst an den Großkörnern erfolgen. Das gleiche gilt für das Verschwinden der Doppelbrechung (24).

Die Angaben des Schrifttums über die Korngrößen verschiedener Stärkearten sind nicht ohne Widersprüche. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, werden von verschiedenen Autoren oft recht unterschiedliche Werte für die Korndurchmesser angegeben (z. B. Nr. 1, 2, 7, 8, 9 und 12 der Tab. 1 für Weizen-, Nr. 6, 7, 12 für Gersten-, Nr. 2, 3, 6, 7, 9 und 13 für Reis- und Nr. 3 und 4 derselben Tabelle für Kartoffelstärke).

Schon W. v. Brehmer (7) hat darauf hingewiesen, daß zur Charakterisierung einer Stärkeart die Angabe der Durchschnittswerte für die Korngröße wenig besagt, sondern daß man die Werte für die kleinsten und größten Körner mit heranziehen muß. Für eine exakte Charakterisierung wird man noch einen Schritt weitergehen und die gesamte Korngrößenverteilung betrachten müssen, wie dies in neuerer Zeit J. H. Buchanan u. G. G. Naudain (8), E. Grewe u. C. H. Bailey (11) sowie C. W. Bice, M. M. Macmasters u. G. E. Hil-

*) Die mikroskopischen Ausmessungen wurden von Fräulein Dodt und die statistische Auswertung von Herrn cand. phys. Niemann durchgeführt.

Tabelle 1

Literaturangaben über Korngrößen bei verschiedenen Stärkearten

W = Weizen; Ro = Roggen; G = Gerste; M = Mais; R = Reis; K = Kartoffel

Nr.	Autor	Stärke-art	Korngröße in μ kleinste	mittlere	größte	Bemerkungen des Autors
1	C. Brahm und J. Buchwald (6)	W	3		40	viele kleine Stärkekörner
2	W. v. Brehmer (7)	W	2,2—8,2	14	39	
		M	8,4	15—20 (am häufigsten vorhanden)	31,5	
		R	3	5	7	
		K		60—70	100	
3	G. Gassner (10)	W			40	Zwischengrößen zwischen großen und kleinen Körnern nicht vorhanden
		Ro			bis über 50	Zwischengrößen zwischen Groß- und Kleinkörnern reichlich vorhanden
		G			selten größer als 30	Groß- u. Kleinkörner nur durch wenig Übergänge miteinander verbunden.
		M	10		22	
		R		meist 4—6		
		K	5		100	
4	K. Heyns (12)	W		28—40		Durchschnittsgrößen; daneben kommen einzelne sehr große und sehr kleine Stärkekörner vor
		Ro		40—52		
		M		20—25		
		R		2—10		
		K		60—185		
5	R. Jaretzky (13)	W	6—7		30—40	Hauptmenge des Mehles besteht aus Kleinkörnern; Zwischengrößen zwischen Groß- und Kleinkörnern vorhanden
		M		10—20		
		R		meist 4—5		
		K			100—145	
6	G. Karsten u. U. Weber (14)	W	2—9,5	30—40	45	
		Ro			52	
		G	20		35	
		R	2	4—6	10	
7	R. W. Kerr (15)	W	2—10		20—35	Zwischengrößen zwischen Groß- und Kleinkörnern kaum vorhanden
		Ro	2—10		20—35	
		G	2—6		20—35	
		R	3		8	
		K		15—100		
8	E. Lindemann (18)	W	bis 6,6		52,8—79,6	
		K	bis 13		105,6	
9	A. Maurizio (19)	W	2—10	15—25	30—45	mittlere Korngrößen spärlich vorh.
		Ro	2—10	10—23	25—60	
		G		15—30	40 (selten)	
		R	1		10	
		K	15—25	bis 70	75—110	Die kleinsten Körner sind nur wenige μ groß
10	M. P. Neumann und P. Pelshenke (23)	W		28—40		Mittlere Größe der am häufigsten zu beobachtenden Körner
		Ro		40—52		
		G		20—26		
		M		20—25		
		R		2—10		
		K		60—185		

Nr.	Autor	Stärkeart	Korngröße in μ kleinste	mittlere	größte	Bemerkungen des Autors
11	M. Samec (26)	W	2	20		
		Ro	2	20		
		M		20		
		R	2			
12	A. Scholl (28)	W	2—9	30—40	45	Zwischenformen zwischen Groß- und Kleinkörnern kommen nur in geringer Menge vor
		Ro	3—10	25—35	45—60	Zwischengrößen verhältnismäßig zahlreich
		G	2—10	20—25	30—42	Zwischenformen nur spärlich vorh.
		M	10	15—25	30	
		R	2	4—6	10	
		K	2	45—65	110	
13	O. E. Stamberg (30)	M	8		18	
		R	4		8	
14	A. Tschirsch u. O. Oesterle (32)	W	2—8		15—45	Mittelformen fehlen fast ganz
		Ro			50	
		G	1—4	10—15	20—35	Mittelformen fast gar nicht vorhand.
		M	5—8		30	
		R	3		10	

bert (5) getan haben. Die Merkmalsbreiten der erstgenannten Autoren sind:

0 bis 8 μ
8 bis 11 μ
12 bis 15 μ
16 bis 19 μ
20 bis 24 μ
25 bis 29 μ
größer als 30 μ

E. Grewe u. C. H. Bailey (11) wählten folgende Merkmalsbreiten:

kleiner als 7,4 μ
7,4 bis 14,8 μ
größer als 14,8 μ

C. W. Bice, M. M. Macmasters u. G. E. Hilbert (5) wählten die Merkmalsbreiten:

kleiner als 11 μ
11 bis 22 μ
größer als 22 μ

Wie man sieht, sind die Sprünge besonders bei Grewe-Bailey und Bice-Macmasters-Hilbert sehr erheblich. Bei der Umrechnung der Korndurchmesser auf die Oberfläche und das Gewicht wird der Fehler um so größer, je größer die gewählten Merkmalsbreiten sind, weil Oberfläche und Gewicht keine linearen Funktionen des Durchmessers darstellen. Um den mittleren Fehler bei der Umrechnung von Korngröße auf Kornoberfläche und Korngewicht möglichst klein zu halten, wurde von uns eine Merkmalsbreite von durchgehend 2,5μ gewählt.

Die vorliegende Untersuchung befaßt sich mit dem Vergleich von Korngrößen-, Kornoberflächen- und Korngewichtsverteilung bei der Stärke aus Weizen, Roggen, Gerste, Mais, Reis und Kartoffeln.

2. Untersuchungsverfahren

Um eine den natürlichen biologischen Gegebenheiten entsprechende Darstellung der Korngrößenverteilung zu gewährleisten, wird die Weizenstärke aus Weizenmehl durch Proteolyse des Mehlproteins mittels eines Gemisches von 1,5 g Pepsin und 100 g 0,5 %iger Salzsäure isoliert. Hierdurch wird vermieden, daß Stärkeanteile, besonders Kleinstkörner vom Protein zurückgehalten werden und dadurch der Bestimmung entgehen. Abb. 1 zeigt eine Mikroaufnahme eines handelsüblichen Weizenklebers, wie

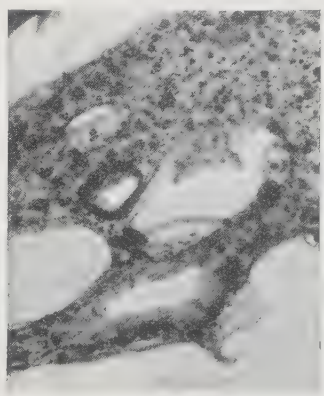


Abb. 1. Handelsüblicher Weizenkleber mit viel eingeschlossener Stärke (150:1)

er bei der Stärkegewinnung anfällt. Man erkennt, wie auch E. Berliner u. J. Koopmann (4) sowie D. K. Mecham und G. H. Brother (20) angeben, daß der Kleber viel Stärke zurückhält. Abb. 2 ist

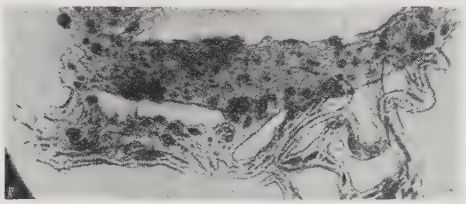


Abb. 2. Weizenkleber. Bis zum Verschwinden der Jodfärbung des Waschwassers ausgewaschen; auch in diesem Fall wird noch Stärke zurückgehalten. (150:1)

eine Mikroaufnahme von Kleber, der im Laboratorium äußerst sorgfältig bis zum Verschwinden der Blaufärbung gegen Jod-Jodkalium mit Wasser ausgewaschen wurde. Auch in einem solchen Präparat sind noch zurückgehaltene Kleinkörner zu erkennen.

Bei Roggen- und Gerstenmehl ist eine Proteolyse nicht erforderlich. — Wir haben uns außerdem davon überzeugt, daß die Verteilungskurven für die Stärkekorngrößen im Mehl mit denen für die Stärkekorngrößen im intakten Samengewebe weitgehend identisch sind.

Mais wurde nur als handelsübliches Stärkeprodukt untersucht.

Die Reisstärke besteht z. T. aus zusammengesetzten Körnern. Um auch diese der Ausmessung zugänglich zu machen, wurde Reis nach sorgfältiger Vermahlung einer Proteolyse mit 0,3 bis 0,5 %iger NaOH (31) unterworfen, wobei die zusammengesetzten Körner in die Grundkörner zerfallen, ohne daß dabei die Stärke sonst in Mitleidenschaft gezogen wird.

Kartoffelstärke wurde durch möglichst vollständiges Ausschlemmen von Kartoffeln gewonnen, wobei allerdings immer noch gewisse Anteile von Kleinkörnern im Gewebe verbleiben (Abb. 3).

Bei Weizen und Kartoffel wurden vergleichsweise auch die handelsüblichen Stärken vermessen, deren Verteilungsdiagramme infolge von Verlusten, besonders an Kleinkörnern, bei der Gewinnung von denen der selbst bereiteten Präparate deutlich abweichen.

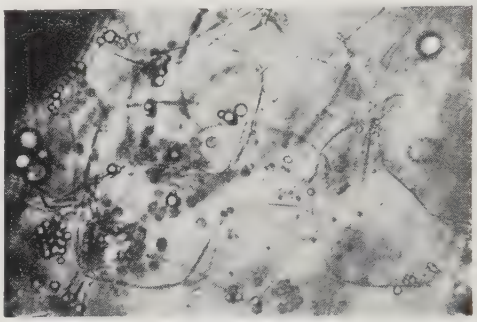


Abb. 3. Kartoffelendosperm. Trotz sorgfältigen Auswaschens werden immer noch Kleinkörner zurückgehalten. (135:1)

Für die Ausmessung wurden je 100 Präparate von Weizen und Roggen und je 10 Präparate von Gerste, Mais, Reis und Kartoffel herangezogen, von denen nach Suspendierung in Wasser bei jeweils 250 Körnern der größte Durchmesser ausgemessen wurde. Bei 636facher Vergrößerung entspricht 1 Teilstrich im Okularmikrometer 2,5 μ. Es wurden Körner bis zu einem halben Teilstrich ausgemessen; darunter liegende Korngrößen wurden geschätzt.

Bei der Bestimmung des Korndurchmessers hat man besondere Vorsicht walten zu lassen. Aus Tabelle 2 geht hervor, daß die scheinbare Größe der Körner von dem Brechungsindex des Beobachtungsmediums abhängt.

Tabelle 2

Scheinbare Größe von absolut trockenen Weizenstärkekörnern bei Beobachtung in Medien mit unterschiedlichem Brechungsindex

Suspensionsflüssigkeit	Brechungsindex	Anzahl der ausgezählten Stärkekörner	Scheinbare Durchschnittsgröße in μ
Wasser	1,334	10 000	9,2*)
Aceton	1,357	1 200	7,1
Pentan	1,358	1 200	7,2
Dioxan	1,452	1 200	7,6
Paraffinum liquidum	1,474	1 200	7,9

*) Die höhere Durchschnittsgröße bei der Suspendierung in Wasser beruht auf einer Quellung (vgl. Tabelle 3).

Von diesen Suspensionsmedien haben wir das Pentan als besonders geeignet gefunden, weil sein Brechungsindex dem des Wassers verhältnismäßig nahe kommt und es gegenüber Aceton den Vorteil besitzt, daß bei der Untersuchung von lufttrockener Stärke jeweils der wirkliche Korndurchmesser gemessen wird, weil keine Entwässerung erfolgen kann. Wir haben im übrigen bei den untersuchten Stärken festgestellt, daß die im Schrifttum als charakteristisch beschriebene Schichtung bei Beobachtung in Pentan und den anderen nichtwässerigen Suspensionsflüssigkeiten nicht sichtbar ist. Das gleiche gilt für die Spalten und Risse im Korninnern mit Ausnahme des Bildungszentrums der Kartoffelstärke und der Kernhöhle bei der Maisstärke. Diese Zerreißungen treten bei den von uns untersuchten Pflanzenfamilien erst als Folge einer Quellung auf, wie im mikroskopischen Bild deutlich zu erkennen ist (Abb. 4 bis 9) und worauf auch E. Berliner (3) hingewiesen hat. Die maximalen Werte für die Kornvergrößerung einiger absolut trockener Stärken nach Suspendierung in Wasser sind in Tabelle 3 zusammengestellt:

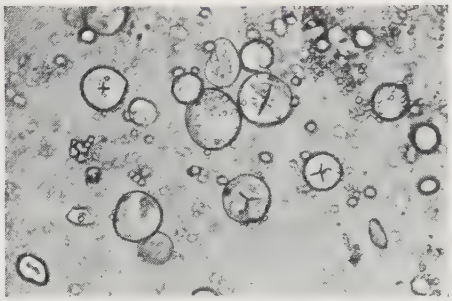


Abb. 6. Roggenmehl in Wasser; Schichtung und Risse deutlich. (150:1)

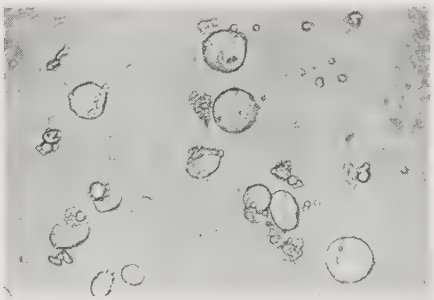


Abb. 7. Roggenmehl in Dioxan; Schichtung und Risse nicht zu erkennen. (150:1)

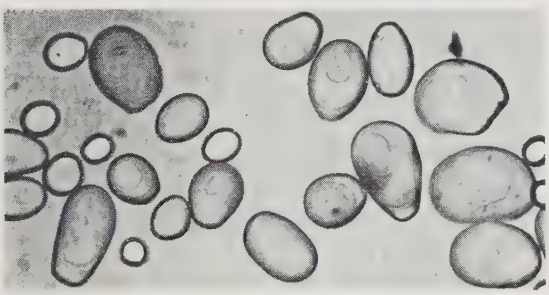


Abb. 4. Kartoffelstärke in Wasser; Schichtung deutlich. (150:1)

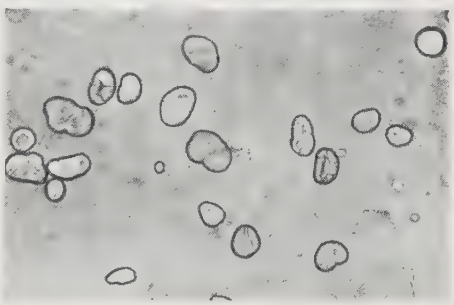


Abb. 8. Erbsenstärke in Wasser; Schichtung und Kernspalten. (150:1)

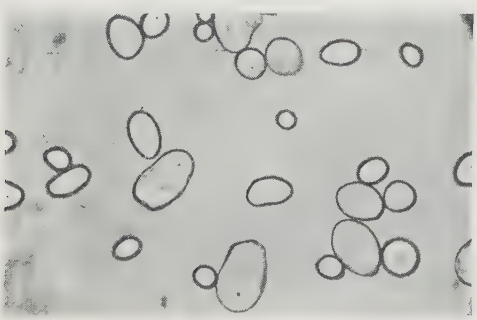


Abb. 5. Kartoffelstärke in Dioxan; nur das Bildungszentrum, nicht die Schichtung zu erkennen. (150:1)

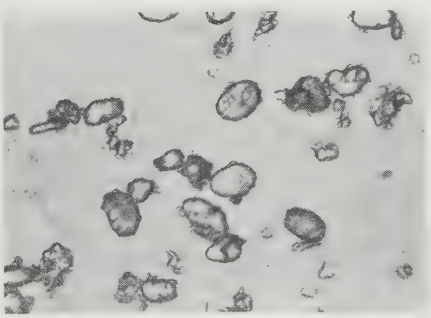


Abb. 9. Erbsenstärke in Dioxan; Schichtung und Kernspalten nicht zu erkennen. (150:1)

Tabelle 3

Maximale Durchmesservergrößerung einiger absolut trockener Stärken beim Quellen in Wasser von 20° C

Stärkeart	Durchmesserverärderung in %	Bemerkungen
Weizen	+ 30,5	
Roggen	+ 28,6	Körner reißen in der Mitte ein; Schichtung
Gerste	0	
Kartoffel (21)	+ 47,2 (längs); + 28,8 (quer)	Schichtung
Erbse	− 2,3 (längs); + 35,1 (quer)	Kernspalten und Schichtung

Die Darstellung der Meßergebnisse erfolgte bei einer Merkmalsbreite von 2,5 μ im Häufigkeitsdiagramm (Abszisse steigende Korngrößen; Ordinate Häufigkeit in %).

Von der Kornzahlverteilung weicht die Korngewichtsverteilung grundsätzlich ab, indem z. B. Körner mit großem Durchmesser einen erheblich höheren Anteil am Gesamtgewicht ausmachen als die Körner mit kleinem Durchmesser. Das Korngewicht ergibt sich aus der dritten Potenz der gemessenen Durchmesser (17), wenn vorausgesetzt wird, daß der durch Näherung der Stärkekornform an eine Kugel mit dem mittleren Durchmesser d für alle Körnungen begangene Fehler gleich und das spezifische Gewicht unabhängig von der Korngröße ist. Letzteres trifft aber nicht ganz exakt zu. Das spezifische Gewicht der in der gleichen Weise wie von J. C. Baker, H. K. Parker u. M. D. Mize (2) beschrieben abgetrennten Kleinkörner bis zu 10 μ betrug bei einem untersuchten Weizenmehl $d\,{}^{20}_{4} = 1{,}4945 \pm 0{,}0005$ und das der größeren Körner $d\,{}^{20}_{4} = 1{,}5046 \pm 0{,}0005$. Zur Vereinfachung haben wir aber den im Schrifttum (26) angegebenen Wert von $d\,{}^{20}_{4} = 1{,}50$ für unsere Berechnungen benutzt. — Bei der ellipsoiden Kartoffelstärke wurde das Mittel aus Längs- und Querdurchmesser zugrunde gelegt, weil der sich daraus ergebende mittlere Durchmesser am ehesten dem Korngewicht proportional ist.

Die Korngewichtsverteilung wurde auch durch die Rückhaltkurve in dem von der Aufbereitungstechnik her bekannten Körnungsnetz von Rosin-Rammler-Bennett (25) dargestellt. In dem doppelt logarithmischen Netz ist auf der Abszisse der Durchmesser der jeweiligen Körnung in μ und auf der Ordinate die bei der Siebanalyse als Rückstand R auftretende Menge in Gewichtsprozent der Gesamtmenge des Präparates aufgetragen. Das Sieb hält jeweils alle Anteile zurück, die größer sind, als der Maschenweite d entspricht. Sind sämtliche Korngrößen in statistischer Verteilung vorhanden, ergibt sich im Diagramm eine Gerade. Je gleichkörniger ein Material ist, desto steiler verläuft die Gerade, desto größer wird n ($= tg\,\alpha$). Je mehr Feinkorn enthalten ist, desto flacher verläuft die Gerade, desto kleiner wird n. Je weiter die Gerade im Diagramm nach links verschoben ist, umso kleinere Korngrößen sind vorhanden und umgekehrt. Diese Erscheinung wird auch durch den d'-Wert gekennzeichnet, der die dem Durchschnittsgewicht entsprechende Korngröße angibt.

Die spezifische Oberfläche der Gesamtstärke könnte aus der Korngewichtsverteilung gemäß dem Rosin-Rammler-Diagramm ermittelt werden. Die Werte für die kleinsten Korndurchmesser kommen indessen in diesem Diagramm nicht zum Ausdruck, weil sie gewichtsmäßig einen Anteil ausmachen, der unter 0,5 % liegt. Es wurden daher zur Bestimmung der Korngewichtsverteilung und der spezifischen Oberfläche bei Weizen und Roggen die Häufigkeitsdiagramme für die Korndurchmesser zugrunde gelegt.

Das Gewicht eines Stärkekorns $G = V \cdot \varrho$ (V = Volumen, ϱ = spezifisches Gewicht) ergibt sich zu $1/6\ d^3 \cdot \pi \cdot \varrho$. Die Zahl der Körner dieses Durchmessers in einem Gramm ergibt sich als der reziproke Wert

$$\frac{6}{d^3 \cdot \pi \cdot \varrho}$$

Multipliziert mit der Oberfläche eines Kornes $Ofl. = \pi \cdot d^2$ ergibt sich die spezifische Oberfläche:

$$Ofl._{spez.} = \frac{6\pi \cdot d^2}{d^3 \cdot \pi \cdot \varrho} = \frac{6}{d \cdot \varrho}$$

Da das spezifische Gewicht in erster Näherung als unabhängig von der Korngröße betrachtet werden kann ($6/\varrho$ = konstant (K) für alle d), ergibt sich die zu jedem Merkmalsmittel (M) gehörige spezifische Oberfläche zu:

$$Ofl._{spez.\,M.} = \frac{K}{d_{M.}}$$

Die spezifische Oberfläche der gesamten Stärke in m^2/g ist dann:

$$\frac{\Sigma\,(Ofl._{spez.\,M.} \cdot G)}{100}$$

(G = Gewichtsanteil des Merkmals)

3. Meßergebnisse

Weizen und Roggen. In der Tab. 4 sind Kornzahl-, Kornoberflächen- und Korngewichtsverteilung für proteolysierte und unbehandelte Weizen- und Roggenmehle sowie für handelsübliche und selbst ausgewaschene Weizenstärke zusammengestellt.

Analoge Berechnungen wurden von G. van der Lee (17) aufgrund der von J. H. Buchanan u. G. G. Naudain (8), ferner von O. E. Stamberg (30) aufgrund der von E. Grewe und C. H. Bailey (11) an Weizenmehlen ausgeführten Korngrößenbestimmungen angestellt; diese Ergebnisse sind in die Tabelle 4 mit aufgenommen. Die Merkmalsbreiten wurden jeweils auf die von Grewe und Bailey (11) gewählten umgerechnet. Außerdem haben wir die aus Kornzahlverteilung (d_m), Kornoberflächen- ($d_{wirks.\,\mu}$) und Korngewichtsverteilung (d_g) sich ergebenden mittleren Durchmesser sowie den d'-Wert aus dem Rosin-Rammler-Diagramm aufgeführt. Die aus dem Rosin-Rammler-Diagramm ermittelten Gewichtsverteilungskurven sind im oberen Bereich wegen des hohen Anteils der Großkörner am Gesamtgewicht recht ungenau. Es ergeben sich daher zwar größenordnungsmäßig gleiche, aber stark schwankende Werte.

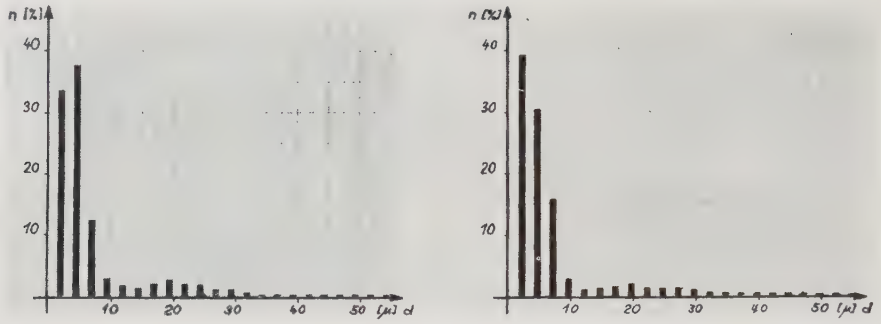
Aus Tab. 4 erkennt man, daß die von den genannten Autoren gefundenen Werte mit den unserigen weitgehend übereinstimmen. Eine Vernachlässigung der bei der Auszählung der Stärke im Mehl nicht erfaßbaren Kleinkörner scheint das Gesamtergebnis nur wenig zu beeinflussen; der Unterschied in der Kornzahlverteilung zwischen proteolysiertem und normalem Weizenmehl wird nur in den Häufigkeitsdiagrammen bei Zugrundelegung einer kleinen Merkmalsbreite deutlich (Abb. 10). Größere Abweichungen treten bei den durch Auswaschen aus Mehl gewonnenen Stärkepräparaten (handelsübliche und selbst ausgewaschene Stärke) auf, wobei nicht alle Korngrößen vollständig erfaßt werden. Beim Roggenmehl hat die Proteolyse kaum einen Einfluß auf das Auszählergebnis.

In Abb. 10 bis 12 sind die Häufigkeitsdiagramme für die oben genannten Mehl- und Stärkepräparate wiedergegeben. Beim Weizen erkennt man, daß die Säulenlänge für die kleinste Korngröße (bis 2,5μ) bei normalem Mehl kleiner als bei proteoly-

Tabelle 4

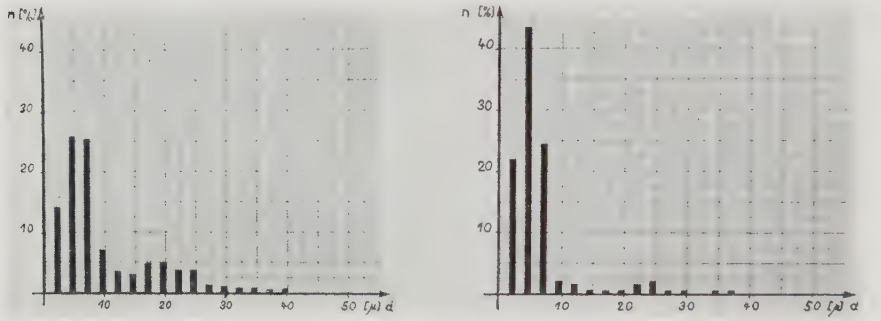
Vergleich von Kornzahl-, Kornoberflächen- und Korngewichtsverteilung verschiedener Weizen- und Roggenpräparate im Vergleich zu den von Buchanan, Naudain, van der Lee und Grewe, Bailey, Stamberg erhaltenen Werte

				Eigene Ergebnisse					
	Korngrößen in μ	Weizenmehl Buchanan, Naudain, v. d. Lee	Weizenmehl Grewe, Bailey, Stamberg	Weizenmehl	Weizenmehl proteolysiert	Weizenstärke selbst ausgewaschen	Weizenstärke handelsüblich	Roggenmehl	Roggenmehl proteolysiert
$Ofl_{spez.}$ m^2/g	alle		0,1974	0,1974	0,1930	0,1930	0,1802	0,1558	0,1574
d_m	alle			5,58	5,28	5,53	8,92	5,28	5,17
$d_{wirks.\,\mu}$	alle			20,2	20,8	20,7	22,2	25,7	25,4
d_g	alle			25,19	27,95	26,24	26,71	31,28	32,69
d'	alle			—	36	—	—	—	38
Kornzahlverteilung in %	< 7,4	81,01	81,6	83,5	85,6	89,5	65,5	87,5	87,4
	7,4—14,8	3,6	5,9	5,4	5,0	4,0	12,9	4,9	5,2
	> 14,8	14,9	12,5	11,1	9,4	6,5	21,6	7,6	7,4
Kornoberflächenverteilung in %	< 7,4	—	17,7	15,6	18,7	27,0	9,3	12,8	14,0
	7,4—14,8	—	5,9	9,7	8,3	8,4	11,2	8,0	8,8
	> 14,8	—	76,4	74,7	73,0	64,6	79,5	79,2	77,2
Korngewichtsverteilung in %	< 7,4	3,1	4,1	3,6	3,9	6,7	2,3	2,2	2,6
	7,4—14,8	4,5	2,9	5,4	4,4	4,4	5,6	3,4	3,7
	> 14,8	92,7	93,0	91,0	91,7	88,9	92,1	94,4	93,7



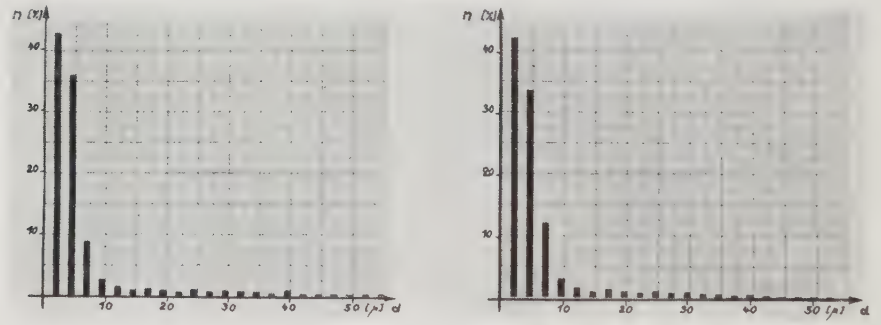
a b

Abb. 10. Stärkekorngrößenverteilung in Weizenmehl vor (a) und nach (b) der Proteolyse



a b

Abb. 11. Stärkekorngrößenverteilung in handelsüblicher (a) und selbst ausgewaschener (b) Weizenstärke



a b

Abb. 12. Stärkekorngrößenverteilung in Roggenmehl vor (a) und nach (b) der Proteolyse

siertem Mehl ist. Wie man aus Tab. 4 ersieht, wirkt sich diese Tatsache auf die Gewichts- und Oberflächenverhältnisse kaum aus. Da bei der Herstellung der Weizenstärke unter allen Umständen ein Teil, besonders der Kleinkörner, teils durch Fortwaschen, teils durch Zurückhalten im Kleber verloren geht, führen Auszählungen an käuflicher und selbst ausgewaschener Weizenstärke stets zu abweichenden Ergebnissen.

Die Verteilungskurven stimmen für Weizen und Roggen grundsätzlich überein. In beiden Fällen findet man Körner von 0,5 bis 55 μ Durchmesser. Weizenstärkekörner bis zu 80μ wurden im Gegensatz zu den Beobachtungen von E. Lindemann (18) nicht gefunden. Die Kleinkörner bis 7,5 μ machen bei Weizen und Roggen etwa 86 % aus. Unter den Großkörnern (größer als 7,5 μ) des Weizens sind die Korngrößen von 15 — 30 μ, unter denen des Roggens die von 15 —40 μ am häufigsten vertreten. Die Angaben des Schrifttums (32), daß die Großkörner des Weizens meist 28 — 33 μ und die des Roggens meist 40 μ groß seien, während die Kleinkörner des Weizens 6 —

7 μ messen sollen, werden nicht bestätigt. Richtig ist nur, daß man Großkörner über 30 μ beim Roggen häufiger als beim Weizen findet. — Weiterhin treffen die Angaben, daß beim Weizenmehl die Zwischengrößen von 10 — 15μ nahezu fehlen (32), während sie bei Roggenmehl vorhanden sein (10) oder bei Weizen und Roggen ganz fehlen sollen (15) nicht zu. Allerdings ist in diesem Bereich der Mittelkorngröße eine Ausfallkörnung zu beobachten. Diese tritt aber bei Weizen und Roggen in gleicher Weise auf. Das Verhältnis der Groß- zu den Kleinkörnern (bis 7,5 μ) ist beim Weizen 1:6; beim Roggen 1:6,9. K. Schmorl (27) gibt für das reife Weizenkorn ein Verhältnis von 1:4,8 an.

E. Lindemann (18) hat ebenfalls mikroskopisch an handelsüblicher Weizenstärke die Korngrößenverteilung bestimmt. Die gewichtsmäßige Bestimmung des Anfalls der einzelnen Korngrößen wurde nach der Pipett-Methode nach Andreasen und durch nephelometrische Messung mit dem Photometer durchgeführt. Der Autor findet, daß zahlenmäßig die Körner zwischen 5—10 μ am häufigsten vertreten sind, gewichtsmäßig dagegen die Körner zwischen 10 bis 20 μ den größten prozentualen Betrag ausmachen. Hinsichtlich der Korngrößenverteilung stimmen die von Lindemann angegebenen Werte mit den von uns gefundenen überein; gewichtsmäßig ergibt sich dagegen ein Unterschied (vgl. Tab. 5).

Gerste, Mais, Reis und Kartoffel. In Tab. 6 sind für diese Stärkearten Kornzahl-, Kornoberflächen- und Korngewichtsverteilung wiedergegeben.

O. E. Stamberg (30) hat, ohne detaillierte Angaben über die Korngrößenverteilung zu machen, auch die Oberflächen für Mais-, Reis- und Kartoffelstärke errechnet und findet folgende Werte:

Mais	0,3077 m²/g
Reis	0,8000 m²/g
Kartoffel	0,0853 m²/g

Diese Zahlen stehen mit den von uns errechneten Werten in guter Übereinstimmung. Der etwas abweichende Wert für

Tabelle 5

Vergleichende Darstellung der am häufigsten vorkommenden Korngrößen und des gewichtsmäßig größten Anteils der Stärkekörner aus verschiedenen Weizenpräparaten

Präparat	zahlenmäßig am meisten vorhandene Korndurchmesser (μ)	gewichtsmäßig größter Anteil (μ)
Weizenmehl	2,5—5	20—30
Weizenmehl proteolysiert	2,5	25—30
Weizenstärke handelsüblich	5 —7,5	20—25
Weizenstärke, selbst ausgewaschen	2,5—5	20—25

Tabelle 6

Vergleich von Kornzahl-, Kornoberflächen- und Korngewichtsverteilung bei Gersten-, Mais-, Reis- und Kartoffelstärke

	Korngrößen in μ	Gerste	Mais	Reis	Kartoffel
$Ofl_{spez.}$ m²/g	alle	0,2849	0,2881	0,7674	0,09685
d_m	alle	2,89	9,46	3,90	19,13
$d_{wirks.\,\mu}$	alle	14,0	13,9	5,25	41,3
d_g	alle	20,24	15,53	5,77	50,62
d'	alle	32	21	6,3	44
Kornzahlverteilung in %	< 7,4	97,0	40,8	99,2	6,3
	7,4 14,8	0,9	43,6	0,8	21,2
	> 14,8	2,1	15,6	0	72,5
Kornoberflächenverteilung in %	< 7,4	41,3	8,9	96,6	0,23
	7,4—14,8	6,4	48,6	3,4	4,47
	> 14,8	52,3	42,5	0	95,30
Korngewichtsverteilung in %	< 7,4	11,2	3,6	94,5	0,03
	7,4—14,8	5,1	40,1	5,5	1,2
	> 14,8	83,7	56,3	0	98,8

Kartoffelstärke erklärt sich wahrscheinlich daraus, daß O. E. Stamberg seinen Berechnungen den Längsdurchmesser der ellipsoiden Körner zugrunde gelegt hat.

In Abb. 13 bis 16 sind die Häufigkeitsdiagramme für die oben genannten Stärkepräparate wiedergegeben.

Bei der Gerste beträgt der Prozentsatz an Körnern bis zu 7,5 μ 97 %; dabei macht

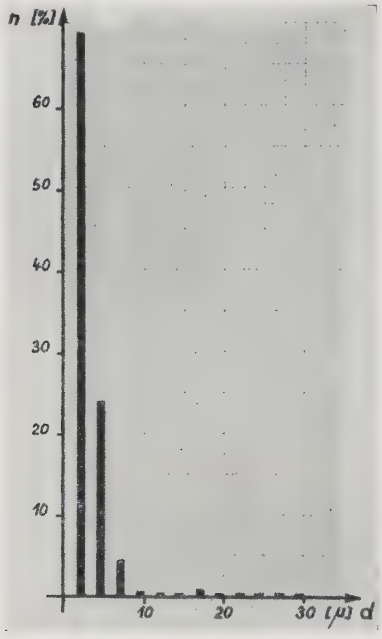


Abb. 13. Stärkekorngrößenverteilung im Gerstenmehl

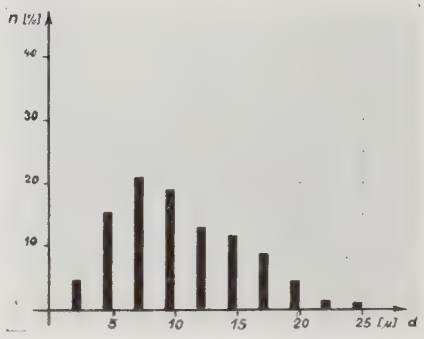


Abb. 14. Stärkekorngrößenverteilung in handelsüblicher Maisstärke

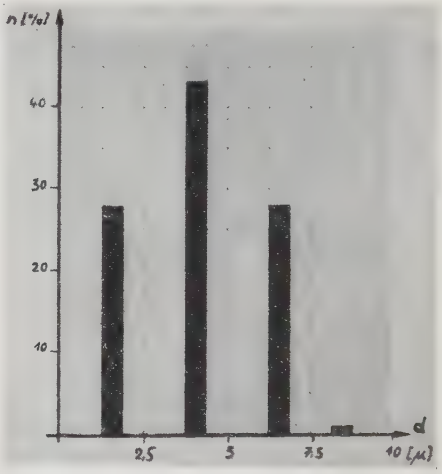


Abb. 15. Stärkekorngrößenverteilung in Reisstärke

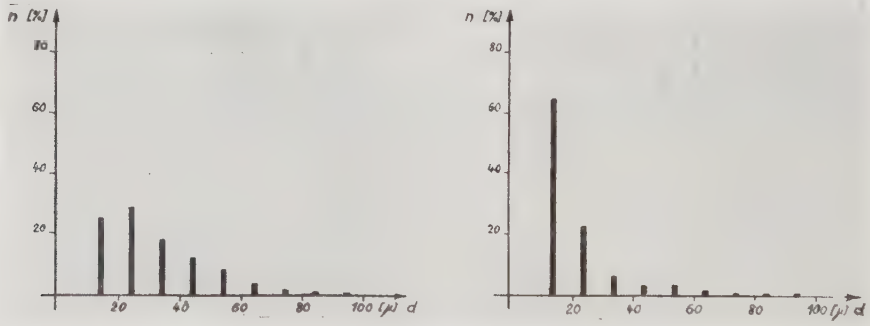


Abb. 16. Stärkekorngrößenverteilung in handelsüblicher und selbst ausgewaschener Kartoffelstärke

die Korngröße bis zu 2,5 μ fast 70 % aus (Abb. 13). Das Verhältnis von Groß- zu Kleinkörnern ist 1:32. Die bei Weizen und Roggen im Bereich von 10—15 μ beobachtete Ausfallkörnung findet sich auch hier.

Die käufliche Maisstärke (Abb 14) zeigt eine von den bisher untersuchten Stärkearten insofern abweichende Kornzahlverteilung, als die Kleinkörner (bis 7,5 μ) zahlenmäßig nur 40 % ausmachen. Die Verteilungskurve steigt beim Mais im Gegensatz zu den drei bisher untersuchten Gramineen zunächst an und fällt dann wieder ab. Das Verhältnis der Groß- zu den Kleinkörnern beträgt 1:0,7.

Beim Reis findet man nur wenige Korngrößen; ihre prozentuale Verteilung ist in Abb. 15 wiedergegeben.

In Abb. 16 und Tab. 7 sind Häufigkeitsdiagramme der handelsüblichen und selbst ausgewaschenen Kartoffelstärke zusammengestellt. Es fällt auf, daß im ersten Fall die Kleinstkörner unter 5 μ fehlen, was mit den Angaben des Schrifttums (10) übereinstimmt. Nur A. Scholl (28) findet Körner von 2 μ Größe. Das Verhältnis der Groß- zu den Kleinkörnern beträgt bei der selbst ausgewaschenen Stärke 1:2,2.

Tabelle 7

Kornzahlverteilung von handelsüblicher und selbst ausgewaschener Kartoffelstärke im Bereich bis zu 15 μ

Merkmalsbreite in μ	Kartoffelstärke handelsüblich (%)	Kartoffelstärke selbst ausgewaschen (%)
2,5	—	5,6
5	2,5	12,3
7,5	3,8	12,6
10	5	13
12,5	7,7	12
15	6,8	9

Eine von unseren Ergebnissen abweichende Kornzahlverteilung findet E. Lindemann (18). In Tab. 8 sind die von uns für handelsübliche und selbst ausgewaschene Kartoffelstärke gefundenen Werte nach Umrechnung auf dessen Merkmalsbreiten gegenübergestellt.

Die unterschiedlichen Ergebnisse in der Kornzahlverteilung für die handelsübliche Kartoffelstärke sind möglicherweise darauf zurückzuführen, daß Lindemann je 1000 Stärke Körner in 3 Stärkepräparaten und wir je 250 Körner in 10 Präparaten ausgezählt haben, wobei durch Zugrundelegung von 10 Mustern ein besserer Durchschnitt erhalten wird.

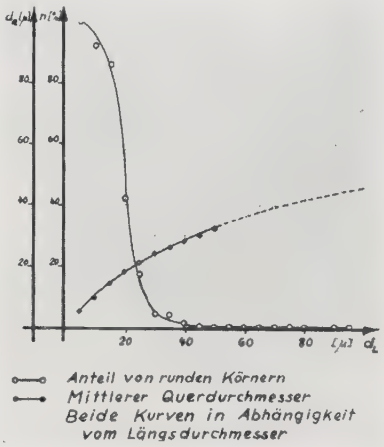


Abb. 17. Abhängigkeit der Form der Kartoffelstärke vom Korndurchmesser

Abb. 17 gibt ein Bild über die Abhängigkeit der Form der Kartoffelstärke vom Korndurchmesser. Auf der Abszisse sind der Kornlängsdurchmesser (d_L) in μ und auf den Ordinaten der Kornquerdurchmesser (d_Q) in μ bzw. die prozentuale Häufigkeit (n) aufgetragen. Man kann aus dieser Abbildung u. a. erkennen, daß bis zu 10 μ praktisch alle Stärkekörner rund sind. Ab 40 μ haben nahezu alle Körner die Form von abgeplatteten Ellipsoiden. Dazwischen z. B. bei 30 μ Durchmesser machen die runden Körner noch 5 % aus; der mittlere Querdurchmesser beträgt bei dieser Korngröße 25 μ.

In Abb. 18 ist im Rosin-Rammler-Diagramm die Korngewichtsverteilung für

Tabelle 8

Kornzahlverteilung von Kartoffelstärke

Merkmalsbreite in μ	E. Lindemann Kartoffelstärke handelsüblich, Mittel aus 3 Mustern in %	Eigene Messungen Kartoffelstärke selbst ausgewaschen, Mittel aus 10 Mustern in %	Eigene Messungen Kartoffelstärke handelsüblich, Mittel aus 10 Mustern in %
0 — 13,2	3,3	55,5	25,8
13,2 — 26,4	14,9	31,5	28,9
26,4 — 39,6	23,9	6,4	25,6
39,6 — 52,8	31,7	5,0	11,2
52,8 — 66,0	14,0	1,6	5,8
66,0 — 79,2	6,2	0,1	2,3
79,2 — 92,4	4,1	0,1	0,3
92,4 — 105,6	2,0	0	0

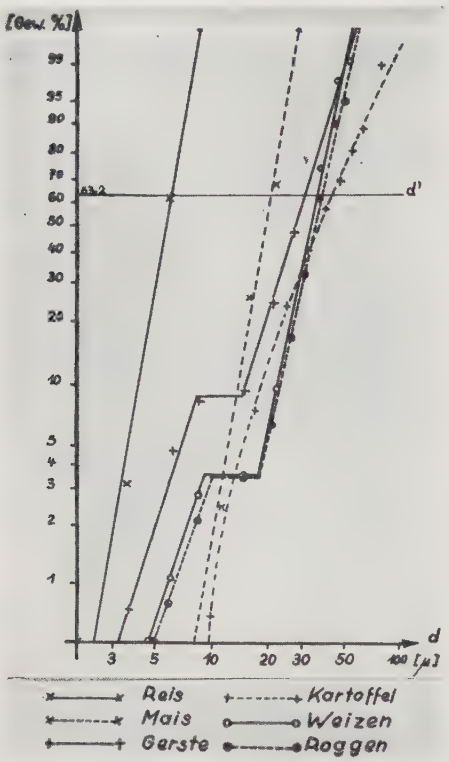


Abb. 18. Korngewichtsverteilung der untersuchten Stärken im Rosin-Rammler-Diagramm

alle untersuchten Stärkearten zusammengestellt. Besonders ins Auge fallend ist der bei Weizen, Roggen und Gerste im Bereich von 10—15 μ auftretende Knick der Geraden, der eine Ausfallkörnung bedeuten kann, die bei den anderen untersuchten Stärkearten nicht vorhanden ist. Diese schon in den Häufigkeitsdiagrammen beobachtete Erscheinung kommt bei der gewichtsmäßigen Darstellungsweise besonders deutlich zum Ausdruck (16). Da in allen Fällen die gleiche Technik angewandt wurde, methodische Fehler also ausgeschlossen sind, muß die Ausfallkörnung wohl biologisch bedingt sein; die Gründe hierfür bleiben vorerst noch unbekannt.

Zusammenfassung

1. Um die den biologischen Gegebenheiten entsprechende Stärkekorngrößenverteilung zu ermitteln, muß bei Weizenmehl und Reis das Sameneiweiß durch Proteolyse zerstört werden. Die Korngrößenverteilung in proteolysiertem Weizen-, ferner in Roggen- und Gerstenmehl stimmt weitgehend mit der im Getreidekorn überein. Bei diesen drei Gramineenarten machen die Kleinkörner bis zu 7,5 μ den zahlenmäßig überwiegenden Anteil (um 90%) aus; im Bereich von 10 μ bis 15 μ besitzen sie übereinstimmend eine Ausfallkörnung. Auch bei der Kartoffelstärke macht der Anteil der relativ kleinen Körner (bis zu 20 μ) den Hauptanteil (63,5%) aus. Eine Ausfallkörnung wird hier ebenso wie bei Reis und Mais nicht beobachtet. Bei Reisstärke sind fast alle Körner kleiner als 7,5 μ. Bei Maisstärke machen die Kleinkörner bis zu 7,5 μ nur 40% aus. Das Maximum der Verteilungskurve liegt mit 21% in der Gruppe zwischen 5 μ und 7,5 μ.

2. Die spezifische Oberfläche sinkt bei Körnungsgemischen, wie sie in den pflanzlichen Stärken vorliegen, mit steigendem Anteil an Großkörnern. Auch ein hoher Kleinkornanteil wirkt sich auf die Gesamtoberfläche nur wenig aus. Nach steigender Oberfläche geordnet ergibt sich bei den untersuchten Stärkearten folgende Reihenfolge: Kartoffel, Roggen, Weizen, Gerste, Mais, Reis. Die Oberflächen liegen in der Größenordnung von 0,1 bis 0,8 m^2/g.

3. Bei der Darstellung der Korngewichtsverteilung im Rosin-Rammler-Diagramm kommt die schon bei der Kornzahlverteilung im Bereich von 10 μ bis 15 μ bei Weizen, Roggen und Gerste beobachtete Ausfallkörnung durch den scharfen Knick der Geraden besonders deutlich zum Ausdruck.

4. Die für die verschiedenen Stärkearten in der Literatur beschriebene Schichtung ist in den untersuchten nichtwässrigen Beobachtungsmedien nicht sichtbar. Das gleiche gilt für die Kernspalten und Risse in den Stärkekörnern. Bei ihnen handelt es sich um unter dem Einfluß von Wasser hervorgerufene Zerreißungserscheinungen. Die bei der Suspendierung in Wasser erfolgende Durchmesservergrößerung beträgt bei Weizen und Roggen etwa 30%, etwa den gleichen Wert findet man für den Querdurchmesser der Kartoffel- und Erbsenstärke, während die Vergrößerung des Längsdurchmessers bei Kartoffelstärke fast 50% beträgt. Bei Gerstenstärke beobachteten wir keine Quellung.

Herrn Prof. Dr. Kurt Hess danken wir für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine Hilfe bei der Durchführung.

Literatur

1) Alsberg, C. L., Ind. Eng. Chem. **18**, 190 (1926).
2) Baker, J. C., H. K. Parker und M. D. Mize, Cereal Chemistry **20**, 267 (1943).
3) Berliner, E., Getreide, Mehl und Brot **4**, 34 (1950).
4) Berliner, E. und J. Koopmann, Z. ges. Mühlenwesen **6**, 33 (1929).
5) Bice, C. W., M. M. Macmasters und G. E. Hilbert, Cereal Chemistry **22**, 463 (1945).
6) Brahm, C. und J. Buchwald, Z. Unters. d. Lebensmittel **7**, 12 (1904).
7) Brehmer, W. v., in J. v. Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches, Bd. II (Leipzig 1928), S. 1918, 1964—1967, 1987.
8) Buchanan, J. H. und G. G. Naudain, Ind. Eng. Chem. **15**, 1050 (1923).
9) Fischler, F. und J. Schwaibold, Biochem. Z. **283**, 322 (1936).
10) Gassner, G., Mikroskopische Untersuchung pflanzl. Nahrungs- und Genußmittel, II. Aufl. (Jena 1951), S. 29, 34, 38, 39, 90.
11) Grewe, E. und C. H. Bailey, Cereal Chemistry **4**, 230 (1927).
12) Heyns, K., Die neueren Ergebnisse der Stärkeforschung (Braunschweig 1949), S. 12.
13) Jaretzky, R., Lehrbuch der Pharmakognosie, II. Aufl. (Braunschweig 1949), S. 43—46.
14) Karsten, G. und U. Weber, Lehrbuch der Pharmakognosie, V. Aufl. (Jena 1937), S. 343—345.
15) Kerr, R. W., Chemistry and Industry of starch (New York, N. Y. 1950), S. 15—16.

16) Herrn Prof. Dr. Ing. S. Kießkalt sei für seine freundliche Beratung vielmals gedankt.

17) Lee, G. van der, Z. ges. Getreidewesen **15**, 78 (1928).

18) Lindemann, E., Die Stärke **2**, 228 (1950).

19) Maurizio, A., II. Aufl., 1. Bd. (Berlin 1924), S. 22, 25, 30, 40.

20) Mecham, D. K. und G. H. Brother, Baker's Digest **25**, 87 (1951).

21) Meyer, A. (Untersuchungen über die Stärkekörner [Jena 1897], S. 116/117) stellte bei der Untersuchung luftfeuchter Kartoffelstärke in Glycerinum anhydricum ($n_{20} = 1{,}4710$) eine Verkürzung des Querdurchmessers um 5—6% infolge Wasserentzuges fest. Durch den im Vergleich zu Wasser höheren Brechungsindex wird aber eine Ausmessung ungenau.

22) Naudain, G. G., Studies of the properties of wheat starch and the baking qualities of flour. Am. Food Journ. **20**, 251 (1925).

23) Neumann, M. P. und P. Pelshenke, Brotgetreide und Brot, IV. Aufl. (Berlin 1943), S. 30, 63.

24) Nyman, M., Z. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **24**, 673 (1912).

25) Rammler, E., VDI-Beihefte Verfahrenstechnik, Nr. 5, S. 161 (1937); S. Kießkalt und G. Matz, VDI **93**, 58 (1951).

26) Samec, M., Kolloidchemie der Stärke (Dresden und Leipzig 1927).

27) Schmorl, K., Das Mühlenlaboratorium **6**, 11 (1936).

28) Scholl, A., in C. Griebel, Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. V (Berlin 1938), S. 118, 119, 121.

29) Spaeth, E., Pharmazeut. Zentralhalle **56**, 363 (1915).

30) Stamberg, O. E., Cereal Chemistry **16**, 769 (1939).

31) Täufel, K., Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. V (Berlin 1938), S. 72.

32) Tschirsch, A. und O. Oesterle, Anatomischer Atlas der Pharmakognosie und Nahrungsmittelkunde (Leipzig 1900), S. 179, 184, 188, 191, 198.

Aus dem Institut für Ernährungsforschung Potsdam-Rehbrücke

Die Grundlagen des thermischen Stärkeabbaues

Von M. Ulmann (Berlin-Dahlem)

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 20. November 1952)

1. Einführung

Stärke kann bekanntlich auf enzymatischem Wege oder durch Einwirkung von Chemikalien oder auch auf thermischem Wege durch Erhitzen auf höhere Temperaturen abgebaut werden. Obgleich der letztere Weg des Stärkeabbaues, der zu den sogenannten Röstdextrinen oder Pyrodextrinen führt, von größter technischer Wichtigkeit ist, bestehen über die hierbei innerhalb des Stärkekornes vor sich gehenden Umwandlungsprozesse fast nur mehr oder weniger begründete Vermutungen.

Man kann zu Röstdextrinen durch Einwirkung höherer Temperaturen bis über 200° C ohne und mit Zusatz geringer Mengen von Chemikalien kommen (1). Angewandt können werden Zusätze von Säuren Alkalien oder Oxydationsmitteln. Bei letzteren Verfahren hat man es naturgemäß mit noch komplizierteren Vorgängen zu tun als in Fällen, in denen nur höhere Temperaturen auf die Stärke zur Einwirkung gelangen. In der Praxis setzt man zur Gewinnung von Röstdextrinen im allgemeinen die auf einen Wassergehalt von etwa 3% heruntergetrocknete Stärke 1 — 2 Stunden Temperaturen von etwa 200° aus.

Man findet in der Literatur Angaben, daß beim thermischen Stärkeabbau nach Spaltung labiler Stellen des Stärkemoleküls durch intermolekulare 1,6-Kondensation neue verzweigte Aggregate entstehen sollen (2) und durch intramolekulare 1,6-Kondensation Lävoglukosane (3). Für diese Prozesse sprechen auch Untersuchungen über die Gewinnung von Lävoglukosan aus Stärke bei Destillation derselben unter vermindertem Druck (4).

Trotz dieser und anderer mehr ins Einzelne gehenden Aussagen liegen doch nur wenige Angaben über verschiedene Grundfragen der thermisch bedingten Veränderungen der Stärke und des thermischen Stärkeabbaues vor. Es ist damit zu rechnen, daß unter dem Einfluß höherer Temperaturen im Stärkekorn, als einer gewachsenen organisierten Substanz, vor Eintritt der eigentlichen chemischen Abbauvorgänge, wie auch synthetischer Reaktionen, mannigfaltige Umwandlungen vor sich gehen. Erst nach Zerstörung des übermolekularen Aufbaues der Stärke dürften wesentliche chemische Reaktionen einsetzen.

Nachdem es seit über 10 Jahren als sicher feststeht, daß das Stärkekorn aus zwei Gruppen von Kohlenhydraten aufgebaut wird, der Amylose und dem Amylopektin, liegen doch noch keine Angaben darüber vor, welches von den beiden Kohlenhydraten bei Temperatursteigerung als erstes angegriffen wird und bei welchen

Temperaturen Veränderungen bei dem einen oder dem anderen Kohlenhydrat einsetzen. Auch finden sich keine näheren Angaben über den Einfluß eines geringeren oder größeren Feuchtigkeitsgehaltes der Stärke auf die Veränderung ihrer einzelnen Bestandteile.

Um in diesen Grundfragen des thermische Stärkeabbaues einen näheren Einblick zu gewinnen, wurden unter Verwendung von Kartoffelstärke mit Hilfe der Chromatographie vermittelst einer Al_2O_3-Säule, die Änderungen in der Zusammensetzung des Stärkekornes unter der Einwirkung höherer Temperaturen untersucht. Es kam nicht darauf an, die Fragen des Chemismus des thermischen Stärkeabbaues zu berühren, sondern es sollten die Veränderungen der den übermolekularen Aufbau der Stärke bedingenden Verbindungen, soweit sie noch mit Jod farbige Komplexe zu geben vermögen, untersucht werden. Mit anderen Worten, es interessierte in erster Linie das Verhalten des Amylopektins und der Amylose bei Temperaturerhöhungen von 60° bis 220°.

Zu den nachstehend gebrachten chromatographischen Untersuchungen sei noch bemerkt, daß es sich bei Verwendung von wässerigen Lösungen bei Al_2O_3 als Adsorptionsmittel in der Hauptsache um Austauschadsorption handelt. Außerdem sei betont, daß man beim Vergleich der Zonenhöhen verschiedener Stoffe nicht auf quantitative Verhältnisse zurückschließen darf. Hauptwert der Chromatographie liegt in den durch sie ermöglichten Nachweisreaktionen.

2. *Zur Frage des Einflusses eines Wassergehaltes bei der thermischen Behandlung der Stärke*

Kartoffelstärke enthält stets mehr oder weniger Wasser, handelsübliche Produkte haben einen Gehalt von etwa 20 % Feuchtigkeit.

Auf Grund verschiedenerlei Beobachtungen ist öfters darauf hingewiesen worden, daß das Wasser in seiner Gesamtheit in der Stärke nicht gleichartig gebunden vorliegt. G. Malfitano und A. N. Moschkoff (5) sprechen von einem zu Beginn des Trocknungsvorgangs entweichenden „Hydratationswasser", dessen Verlust eine Steigerung der Löslichkeit bedingt, und von einem anschließend bei höherer Temperatur abspaltbaren „Konstitutionswasser", welch letzterer Vorgang mit einer Löslichkeitserniedrigung der Stärke einhergeht. Auf eine weitgehende Änderung der Substanz im letzteren Temperaturgebiet weist auch die Jodfarbe der erhaltenen Produkte hin. Es wird angenommen, daß durch Entfernung des Hydratationswassers, des zwischen den Polysaccharidmolekülen eingelagerten Wassers, das Bindeglied zwischen ihnen verloren geht, demzufolge kleinere, in Wasser löslichere Mizelle auftreten. J. A. van der Hoeve, H. G. Bungenberg de Jong und H. R. Kruyt (6) sprechen direkt von „Wasserkittstellen" durch welche einzelne Stärkemoleküle zu Mizellen verkettet sind. Es wird zwischen einem „konkreten Wassermantel", der am Aufbau der Mizelle beteiligt ist und einem „diffusen Wassermantel", bei dem das Wasser im Sinne von N. Nägeli und A. Meyer intermizellar gebunden ist, unterschieden. Auf Grund von röntgenographischen Aufnahmen kommt N. H. Kolkmeijer (7), der auch von einer „konkreten Wasserhülle" spricht, zu dem Resultat, daß ein Teil der Linien des Stärkediagrammes von diesem Wasser abstammt. Es sind Linien, die dem kristallisierten Wasser, dem Eis entsprechen. Beim Trocknen der Stärke im Hochvakuum (P_2O_5) bei 50° verschwinden die Wasserlinien, während die eigentlichen Stärkelinien ungeschwächt bleiben. Wieweit jedoch diese und andere Beobachtungen gesichert sind und wieweit die von verschiedenen Forschern durchgeführten Untersuchungen einander entsprechen, ist bei dem recht heterogenen experimentellen Material nicht so ohne weiteres zu entscheiden.

Auch noch weitere röntgenographische Untersuchungen von thermisch behandelter Stärke auf die weiter unten zurückgekommen wird, weisen auf „verschiedenes Wasser" in der Stärke hin. M. Samec (8) verglich seinerzeit das fester gebundene Wasser des Stärkekornes mit Kristallwasser, bei dessen Entweichen ein Zertrümmern der Kriställchen erfolgen muß.

Verschiedentlich ist auch die Frage aufgeworfen worden, ob das in der Stärke vorliegende Wasser bei Einwirkung höherer Temperaturen hydrolytisch wirke und so mit am Zerfall der Stärkemoleküle beteiligt sei.

Bei der Unklarheit über die Art der Wasserbindung und die Rolle des Wassers im Stärkekorn während dessen thermischer Behandlung war es wichtig, bevor mit eingehenderen chromatographischen Untersuchungen über den Einfluß höherer Temperaturen auf Kartoffelstärke begonnen wurde, zuvörderst zu klären, ob Proben von auf einen verschiedenen Wassergehalt heruntergetrockneter Stärke verschiedene Chromatogramme geben.

Tabelle 1

Chromatogramme von Kartoffelstärke mit verschiedenem Wassergehalt (0,05%ige Lösungen)
Zonenhöhen in mm

Kartoffelstärke	H_2O in %	oberer saurer Säulenteil dunkelviolettblau	violett	farblos	unterer basischer Säulenteil blau
Ungetrocknet	20	6	50	59	53
Trockenschrank: 120°, 1 Std.	8	2,5	80	32,5	54
Trockenschrank: 120°, 4 Std.	0	0–1	107–98	8–16	60
Vakuum: 50°, 5 Std.	3	5–6	60–50	50–59	53

Auf Grund der Beobachtung, daß Kartoffelstärke beim Trocknen bei 120° im Trockenschrank nach spätestens 4 Stunden praktisch keinen weiteren Gewichtsverlust mehr zeigt, sind diese Versuchsbedingungen allgemein in die Standardbestimmungen für die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehalts der Stärke aufgenommen worden. So wurde denn bei ersten orientierenden Versuchen als Trocknungstemperatur auch 120° gewählt, bei verschiedener Trocknungsdauer. Bei höheren Temperaturen gibt, was noch bemerkt sei, beginnende Gelbfärbung eine tiefergehende Veränderung der Stärkesubstanz zu erkennen.

Als Ausgangsmaterial für die nachstehenden Versuchsreihen diente eine Kartoffelstärke mit 20% Feuchtigkeit; sie wurde bei 120° im Trockenschrank auf 8% und schließlich auf 0% Wasser heruntergetrocknet und anschließend chromatographiert.

Zur Aufnahme der Chromatogramme wurden jeweils 0,05 g der zu untersuchenden Präparate durch Verkleisterung (5 Min.) in 100 ccm siedendes Wasser in Lösung gebracht und nach Stehen über Nacht in üblicher Weise auf der zweiteiligen, sauer-basischen Al_2O_3-Säule*) unter Verwendung von 5 ccm der 0,05%igen Lösungen chromatographiert. Abmessungen der Al_2O_3-Säule 8×200 mm. Sichtbarmachung der Stärkebestandteile durch n/400 J-JK-Lösung.

Wie aus den Angaben der Tabelle 1 ersichtlich ist, verändert Trocknen bei 120° das Chromatogramm der Stärke recht erheblich. Das bezieht sich hauptsächlich auf die Zonen des Amylopektin auf dem oberen, sauren Teil der Al_2O_3-Säule. Ein Wasserverlust der 20 % H_2O enthaltenden Ausgangsstärke über ein Präparat mit 8 % H_2O bis zu einem wasserfreien Präparat führt zum Verschwinden der oberen dunkelviolettblauen Zone bei starkem Anwachsen der darunter liegenden violetten Zone. Wird dagegen unter schonenderen Bedingungen getrocknet, beispielsweise im Vakuum bei 50°, wobei sich im Verlaufe von 5 Stunden der größte Teil des Wassers entfernen läßt und nur etwa 3 % hinterbleiben, so beobachtet man nur geringfügige Veränderungen im Chromatogramm gegenüber der Ausgangsstärke mit 20 % Wasser. Letzterer Versuch zeigt, daß mit dem Wasserentzug aus der Stärke unter schonenden Bedingungen bis auf einige sehr fest gehaltene Anteile keine größeren Veränderungen der Bestandteile des Stärkekornes verbunden zu sein brauchen. Erst die Entfernung der letzten Wasserreste, wozu höhere Temperaturen, bis 120°, notwendig sind, führt zu stärkeren Eingriffen in den übermolekularen Aufbau der Stärke. Diese Eingriffe werden durch die angewandten höheren Temperaturen, wie auch schon das Chromatogramm der noch 8 % Wasser enthaltenden Stärke zeigt, die bei 120° entwässert war, bedingt. Im Gebiet über 3 % H_2O ist nicht die prozentuale Höhe des Wassergehaltes für das Chromatogramm bestimmend, sondern die Höhe der angewandten Entwässerungstemperatur.

Obgleich somit durch einen höheren, im allgemeinen in der Stärke vorliegenden Wassergehalt bei einer thermischen Behandlung der Stärke keine Komplikationen zu befürchten waren, wurden doch, um klarere Verhältnisse zu haben, zur Prüfung der Einwirkung höherer Temperaturen auf Kartoffelstärke Präparate verwendet, in denen auf schonende Weise das Wasser bis auf den Rest des sehr fest gebundenen Wassers entfernt war.

Kartoffelstärken verschiedener Herkunft geben nicht immer einander völlig gleichende Chromatogramme. Im Verlaufe einer Behandlung bei höheren Temperaturen gleichen sich jedoch vorhandene Unterschiede immer mehr aus. Bei verschiedenen Präparaten beobachtete Gesetzmäßigkeiten entsprechen einander.

3. Chromatographische Charakterisierung des thermischen Stärkeabbaues

Als Ausgangsmaterial für die ersten Versuchsreihen diente eine übliche Handelsstärke Marke „Hochfein" mit einem Wassergehalt von 20 % (bestimmt durch 4 Stunden Trocknung bei 120°). Diese wurde auf Grund der im vorigen Abschnitt gebrachten Beobachtungen im Vakuumtrockenschrank bei niederer Temperatur, bei 50°, im Verlaufe von 5 Stunden auf einen Gehalt von 3 % Feuchtigkeit gebracht. Es ist dies auch der Feuchtigkeitsgehalt von Stärken, wie sie in der Technik für die Gewinnung von Röstdextrinen verwandt werden.

Eine Reihe von Proben von jeweils 1 g des auf 3 % entwässerten Materials wurde 1 Stunde lang (9) einer Hitzebehandlung in offenen Schälchen bei Temperaturen von 60 — 220° mit Intervallen von 10° unterworfen und die verschiedenen Temperaturen ausgesetzt gewesenen Präparate anschließend durch Verkleisterung (5 Min) von 0,05 g in 100 ccm siedendem Wasser in Lösung gebracht und chromatographiert. Tabellen 2 — 4 bringen die Zonenhöhen der Chromatogramme der Grundbestandteile der Stärke, des Amylopektin und der Amylose der einzelnen Präparate, welche den

*) Das Al_2O_3 war ein käufliches Produkt der Firma „Chemische Fabrik Dölau", V. E. B. (Dölau/Thür.). Es entspricht dem Al_2O_3 nach Brockmann der Firma Merck, Darmstadt.

Einfluß erhöhter Temperaturen auf diese beiden Stärkekomponenten deutlich hervortreten lassen.

Die in Abb. 1 in schwarz-weiß wiedergegebenen, an sich farbigen Chromatogramme sollen nur einen allgemeinen Eindruck über die Möglichkeiten einer Stärkechromatographie auf der Al_2O_3-Säule vermitteln. Das erste Säulenbild (links) entspricht einer weiter keiner besonderen Behandlung unterworfenen käuflichen Kartoffelstärke. Oben liegen die Zonen des Amylopektin: dunkelviolettblau und hellviolett nach unten ablassend. Auf dem unteren Säulenteil liegen die Zonen der Amylose: mittelblau, beiderseitig von blaßblau flankiert.

Die unter dem Einfluß höherer Temperaturen zu beobachtenden Veränderungen des Chromatogrammes des auf dem sauren, dem oberen Teil der Al_2O_3-Säule adsorbierten Amylopektin, welches nach Zugabe von J-JK-Lösung eine schmale dunkelviolettblaue und anschließend eine breitere hellviolette nach unten ablassende Zone gibt, lassen, wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, erkennen, daß sich die beiden Bestandteile oder Zustandsformen des Amylopektins gegenüber höheren Temperaturen verschieden verhalten. Der die schmale dunkelviolettblaue Zone gebende Amylopektinanteil der Stärke nimmt linear mit steigender Temperatur, der die Stärke ausgesetzt war, ab, um bei Präparaten mit Temperaturen über 130° völlig verschwunden zu sein. (Vgl. auch Abb. 1 mittleres Säulenbild). Gleichzeitig mit dem Verschwinden der die dunkelviolettblaue Zone gebenden Amylopektinanteile auf dem Stärkechromatogramm verliert die Stärke unter der Einwirkung der erhöhten Temperatur die letzten fester gebundenen Wasserreste. Es liegt nahe, hier nähere Zusammenhänge anzunehmen, wofür auch noch weiter unten aufgeführte Tatsachen sprechen.

Die Empfindlichkeit des die dunkelviolettblaue Zone gebenden Amylopektinanteiles der Kartoffelstärke gegenüber Temperatureinwirkungen überrascht nicht; auch bei Einwirkung von Fermenten auf Stärke (10) oder bei der Säurehydrolyse oder auch schon bei stärkerer mechanischer Beanspruchung sehr verdünnter Stärkelösungen verschwindet er sehr schnell, wie in früheren Arbeiten gezeigt worden war (11). Es war

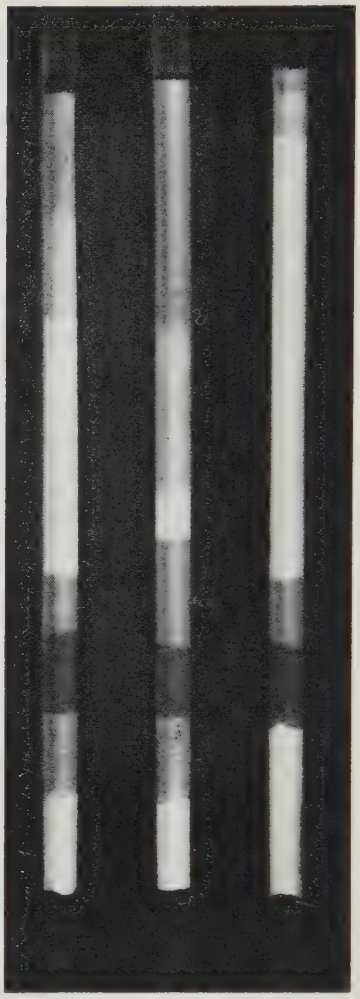


Abb. 1. Chromatogramme thermisch behandelter Kartoffelstärken: Ausgangsstärke im Vakuum bei 50° getrocknet (links), bei 130° an der Luft getrocknet (Mitte) und bei 180° getrocknet (rechts)

Tabelle 2

Chromatographischer Nachweis der Veränderung des Amylopektin der Kartoffelstärke in Abhängigkeit von der Temperatur. Zonenhöhen in mm auf dem sauren Teil der Al_2O_3-Säule

Farbe der Zonen	Temperatur	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110	120°	130°	140°	150°	160°	170°	180°
dunkelviolettblau		4,5	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0	0	0	0	0	0
hellviolett		20	25	30	35	38	45	50	55	60	50	45	(40)	(25)	(0)
ganz blaßviolett		20	25	27	28	32	32	35	40	45	35	30	25	20	(15)
farblos		70,5	61,0	54,5	49,0	42,0	36,0	28,5	19,0	10	30	40	50	70	100

angenommen worden, daß es sich hier um höhere Molekülaggregate des Amylopektins handelt. Diese sind so empfindlich, daß, falls sie in genügend weit verdünnten Lösungen vorliegen, sie schon durch mechanische Beanspruchung zerstört werden können.

Werden Stärkepräparate, die nach thermischer Behandlung bei 120° auf dem Chromatogramm keine dunkelviolettblaue Zone mehr zeigen, einige Tage an der Luft liegen gelassen, so geben diese beim Chromatographieren wieder eine, wenn auch schmälere dunkle Zone am Anfang der Al_2O_3-Säule. Diese Erscheinung erinnert an früher gemachte Beobachtungen, wonach sehr verdünnte (0,05 — 0,1 %) Stärkelösungen, bei denen durch mechanische Bearbeitung die auf dem Chromatogramm auftretende dunkelviolettblaue Zone zum Verschwinden gebracht war, diese Zone nach mehrtägigem Ruhen der Lösung wieder zeigten. Von einer glatten Reproduzierbarkeit dieser Rückbildung des Amylopektinkomplexes kann jedoch nicht gesprochen werden, ist aber auch kaum zu erwarten.

Während die dunkelviolettblaue Zone des Stärkechromatogramms abnimmt, wächst die hellviolette Zone gleichzeitig an, wie auch Abb. 1 zeigt. Die Unterteilung letzterer Zone in hell- und blaßviolett, wie es in Tabelle 2 geschieht, ist nicht immer möglich, da es sich hier um keinen scharf ausgeprägten Übergang handelt. Wie ersichtlich, zeigen die beiden hellvioletten Zonen eine gleichmäßige Zunahme ihrer Höhen mit ansteigender Erhitzungstemperatur der zur Untersuchung gelangten Präparate bis 130°. Dann beginnt auch der die hellviolette Zone gebende Amylopektinanteil der Stärke abzunehmen. Es erfolgt eine schnelle Verkürzung der Zonen, die bei 190° überhaupt nicht mehr in Erscheinung treten. Schon die einer Temperatur von 160 — 180° ausgesetzten Präparate zeigen am oberen Zonenende nicht mehr ein reines Violett, es treten olivbraune bis graubraune Farbtöne auf (die betreffenden Zonenhöhen sind in Tabelle 2 eingeklammert).

Bei Gelegenheit einer chromatographischen Untersuchung über Zustandsänderungen in verdünnten Stärkelösungen war gefunden worden (11), daß das durch mechanische Einwirkung verursachte Verschwinden von jeweils 1 mm der dunkelviolettblauen Zone das Auftreten von 8 — 10 mm hellviolett zur Folge hat. Um zu

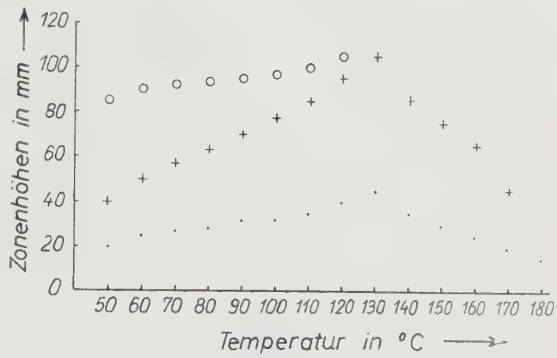


Abb. 2. Veränderungen der hellvioletten Amylopektinzone in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur der Stärke: ++++ beobachtete Zonenvergrößerung, ... Grenze hellviolett-blaßviolett; oooo theoretische Zonenhöhe, falls der die dunkelviolettblaue Zone gebende Amylopektinanteil von Anfang an zerfallen wäre

verdeutlichen, inwieweit im vorliegenden Fall das Anwachsen der hellvioletten Zone in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur der Präparate, mit dem gleichzeitigen Zerfall der die dunkelviolettblaue Zone gebenden höheren Aggregate des Amylopektins zusammenhängt, sind in Abb. 2 außer der Summe der Höhen der beiden hellvioletten Zonen: ++++ (die Grenze hellviolett — blaßviolett ist durch .... markiert) auch die Höhen eingetragen, die zu erwarten wären, falls der die dunkelviolettblaue Zone gebende Anteil von Anfang an zerfallen wäre: oooo. Gerechnet wurde mit 1 mm dunkelblauviolett = 10 mm hellviolett. Wie ersichtlich, steigt die Höhe der Amylopektinzone auch bei dieser Darstellungsart in Abhängigkeit von der Höhe der Behandlungstemperatur der Stärke noch an. Zieht man die beobachteten Höhen der blaßvioletten Zone, wie aus Abb. 2 deutlich zu übersehen ist, von der gesamten violetten Amylopektinzone, die höheren Amylopektinaggregate schon zerfallen gedacht, ab, so erkennt man, daß die Menge der die hellviolette Zone gebenden Anteile des Amylopektin (.... bis oooo) praktisch unverändert geblieben ist. Außer mit dem Zerfall der höheren Amylopektinaggregate (dunkelviolettblaue Zone) hat man es somit auch mit beginnenden Zerfallserscheinungen oder Desaggregationsvorgängen oder irgendwelchen, wenn auch geringen Umwandlungserscheinungen der übrigen Amylopektinanteile (hellviolett) zu tun, wodurch sich die Höhenzunahme der ganz blaßvioletten Zone bei Behandlung der Präparate bei erhöhter Temperatur erklärt.

Erst bei Temperaturen über 130°, nachdem die höheren Amylopektinaggregate zerfallen sind, beginnt, wie auch aus Abb. 2 ersichtlich ist, ein einschneidenderer Abbau des Amylopektins. Während anfangs die hellviolette Zone abnimmt, ohne daß das Auftreten einer neuen andersfarbigen Zone, eines neuen Jodadditionsproduktes chromatographisch nachweisbar ist, tritt bei höheren Temperaturen eine neue Komponente der thermisch behandelten Stärke in Erscheinung. Wie Tabelle 2 oder auch Abb. 2 zeigt, findet man vom Amylopektin bei 180° auf dem Chromatogramm nur noch den ganz blaßvioletten Anteil und bei 190° ist vom ursprünglichen Amylopektin nichts mehr vorhanden.

Schon bei Produkten, die Temperaturen von 160° ausgesetzt waren, macht sich am Anfang der Al_2O_3-Säule, wie schon oben bemerkt, eine dunklere Färbung bemerkbar. Es handelt sich um das erste Auftreten eines Dextrins, eines braunen Jod-Dextrin-Komplexes. Die Menge desselben nimmt bei höheren Temperaturen nur langsam zu, was nicht weiter zu verwundern ist, da gleichzeitig die Amylopektinmoleküle zu niedermolekularen Produkten, die mit Jod keine farbigen Komplexe mehr geben, abgebaut werden. Erst nach 180°, nachdem auch das Hellviolett des Amylopektin vollständig verschwunden ist, tritt die Braunfärbung auf dem sauren Säulenteil, wie aus den Angaben der Tabelle 3 ersichtlich ist, deutlich hervor. Auch auf dem unteren basischen Teil der Al_2O_3-Säule treten bei diesen höheren Temperaturen braunviolette Farbtöne auf, die Dextrinen zuzuschreiben sind. Dabei dürfte es sich auch hier um Dextrine handeln, die vom Amylopektin abstammen. Doch bedarf die Frage, ob nicht auch noch Amyloseabbauprodukte vorliegen, einer weiteren Untersuchung.

Abb. 1, rechtes Säulenbild, bringt das Chromatogramm der bei 180° behandelten Stärke. An Stelle der blauen Töne der Amylose auf dem unteren Teil der Säule sind rötlichviolette und dunkelbraunviolette Zonen getreten.

Tabelle 3

Chromatogramme von bei 180—220° behandelter Kartoffelstärke

Temp.	oberer, saurer Säulenteil		unterer, basischer Säulenteil	
	mm	Farbe	mm	Farbe
180°	15	graubraun-hellviolett	14	hellrötlichviolett
			25	dunkelbraunviolett
190°	5+5	braun-hellbraun	30	rotviolett
200°	5	gelbbraun	27	bräunlichviolett
210°		farblos		farblos
220°		farblos		farblos

Während man von bei 200° behandelten Produkten noch farbige Chromatogramme erhält, sind die diesen Chromatogrammen entsprechenden Dextrine bei 210° vollständig abgebaut. Eine wirkliche Trennung des von Amylopektin abstammenden Dextrin von letzten Amylopektinresten findet auf dem oberen sauren Teil der Al_2O_3-Säule nicht statt, was auf eine gleiche Adsorptionsfähigkeit beider Stoffe hinweist. Aber auch die an der unteren basischen Al_2O_3-Säule adsorbierten Dextrine überlagern anfangs das Blau der Amylose, auch hier findet keine deutliche Zonentrennung statt.

Ein ganz anderes, ein viel einfacheres Verhalten als das Amylopektin zeigt die Amylose auf der Al_2O_3-Säule. Sie wird auf dem unteren basischen Teil derselben adsorbiert, zum Teil schon im neutralen Gebiet und gibt nach Durchgabe von J-JK-Lösung eine von zwei hellblauen Zonen flankierte mittelblaue Zone. Gegenüber höheren Temperaturen bis 120°, zeigt der das Mittelblau gebende Hauptanteil der Amylose, wie aus Tabelle 4 zu ersehen ist, praktisch keine Veränderungen. Das gleiche gilt von der unteren hellblauen Zone, während die obere hellblaue Zone mit erhöhter Behandlungstemperatur der Stärkepräparate allmählich breiter wird.

Man hat es hier mit Vorgängen zu tun, die auf unwesentliche Desaggregationsvorgänge des die mittelblaue Zone bedingenden Anteiles der Amylose zurückzuführen sein dürften.

Tabelle 4

Chromatographischer Nachweis der Veränderung der Amylose der Kartoffelstärke in Abhängigkeit von der Temperatur. Zonenhöhen in mm auf dem basischen Teil der Al_2O_3-Säule

Farbe der Zonen	Temperatur	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°	120°	130°	140°	150°	160°	170°	180°
hellblau		15	20	21	22	23	24	25	26	30	27	25	23	21	0
mittelblau		18	20	20	23	22	19	20	20	15	13	12	11	(10)	0
hellblau		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	0

Bei einer Stärkebehandlung bei 130° und höher findet ein Absinken der Höhe der mittelblauen Zone statt, das anfangs von einer weiteren Vergrößerung der oberen hellblauen Zone begleitet ist, aber dann verliert auch diese an Höhe. Man hat es hier mit Abbauvorgängen zu tun. Die Farbe der mittelblauen Zone ist beim bei 170° behandelten Präparat sehr viel dunkler als vorher, öfters fast schwarz. Es dürfte sich hier um vom Amylopektinabbau herrührende Dextrinanteile handeln, die vorliegendes Mittelblau durch Braun überlagern.

Bei 180° ist die ursprüngliche Amylose restlos verschwunden und man beobachtet, wie aus Tabelle 3 zu ersehen ist, auf dem unteren basischen Teil der Al_2O_3-Säule die schon erwähnten bräunlichvioletten Zonen (Abb. 1, Säulenbild rechts), bei denen es sich wahrscheinlich, wenigstens zum Teil, um Abbauprodukte des Amylopektins handelt. Bei höherer Temperatur als 200° sind auch diese Zonen verschwunden.

Gegenüber dem Amylopektin sind die Verhältnisse bei der Amylose somit, wie gezeigt, viel einfachere. Im Temperaturintervall von 50—120° zeigen vorliegende Amyloseanteile nur eine geringfügige Desaggregation, dann beginnt ein Abbau der Amylosemoleküle, der zwischen 170° und 180° sein Ende erreicht hat.

Bei den beschriebenen chromatographischen Versuchen wurde von bei 50° im Vakuum getrockneten Präparaten ausgegangen, die noch 3 % H_2O enthielten. Entsprechend durchgeführte Erhitzungsversuche mit bei 120° getrockneten, also wasserfreien Präparaten ergaben, wie nicht anders zu erwarten war, praktisch die gleichen Chromatogramme. Diese letzteren Versuche bringt Tabelle 5. Im Hinblick darauf, daß Zugabe von J-JK-Lösung zu Stärkelösungen sehr oft zur Charakterisierung derselben herangezogen worden ist, sind in Tabelle 5 auch die Farben der für die Chromatogramme verwendeten Lösungen nach Jodzugabe den Zonenbildern vorangestellt. Diese Gegenüberstellung soll vor allem zeigen, um wieviel detailliertere Einblicke die Stärkechromatographie gegenüber dem summerischen Bilde, das die übliche Jodzugabe zu Stärkelösungen abgibt, ermöglicht.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die chromatographische Verfolgung der thermischen Hitzebehandlung von Kartoffelstärke, durch welches Untersuchungsverfahren man voneinander unabhängig die

Tabelle 5

Chromatographischer Nachweis der Veränderungen einer bei 120° entwässerten Kartoffelstärke in Abhängigkeit von der Temperatur

Temp.	Farbe der Lösung nach J-Zugabe	Chromatogramme einer 0,05%igen Lösung auf Al_2O_3			
		oberer, saurer Säulenteil		unterer, basischer Säulenteil	
		mm	Farbe	mm	Farbe
120°	tiefblau	103	violett	25	hellblau
		12	farblos	18	mittelblau
				20	hellblau
150°	tiefblau	80	violett	25	hellblau
		35	farblos	13	mittelblau
				20	hellblau
180°	bräunlich-violett	25	bräunlich-blaß-violett	15	hellrötlich-violett
		90	farblos	22	dunkelbraun-violett
200°	braunorange	5	gelbbraun	25	bräunlich-violett
		110	farblos		

unter der Einwirkung höherer Temperaturen vor sich gehenden Veränderungen des Amylopektin und der Amylose verfolgen kann, deutlich drei Temperaturgebiete unterscheiden läßt. Bis 120—130° beobachtet man chromatographisch eine Verbreiterung der Zonen, dann bis 170—180° verschwinden die ursprünglichen Zonen (violett und blau) mit steigender Temperatur, und über 170° treten endlich andersfarbige Zonen auf. Bis 120—130° hat man es beim Amylopektin mit der Desaggregation größerer Molekülaggregate zu tun, während sonstige Amylopektinanteile, wie auch die Amylose wenig angegriffen werden. Im zweiten Temperaturgebiet von 130—180° werden die für das Amylopektin und die Amylose typischen Molekülformen, durch welche sie befähigt werden, mit Jod violette bzw. blaue Komplexe zu geben, vollständig desaggregiert und abgebaut, wobei die Amylose früher verschwindet. Über 170° hat man es mit der eigentlichen Dextrinbildung, mit mehr chemischen Umwandlungen zu tun.

4. Vergleich der chromatographischen Ergebnisse mit anderen physikalisch-chemischen Untersuchungen

Die chromatographische Verfolgung des thermischen Stärkeabbaues hat eindeutig hervortreten lassen, daß bis zu Temperaturen von 120—130° ein irgendwie wesentlicher chemischer Abbau nicht vorliegt, und daß man es in diesem Temperaturintervall nur mit mehr strukturellen Änderungen oder Desaggregationen höherer Mo-

lekülaggregate zu tun hat. Erst oberhalb von 130° beginnen Abbaureaktionen, die schließlich zu Dextrinen führen. Da die Chromatographie deutlich aufzeigt, welcher von den beiden Grundbestandteilen der Stärke, die Amylose oder das Amylopektin, durch höhere Temperaturen mehr oder weniger verändert wird, war es von Interesse, Ergebnisse anderer Untersuchungsmethoden, die diese Unterteilung nicht ermöglichen, mit den chromatographischen Befunden zu vergleichen. Grundlegende röntgenographische Arbeiten auf diesem Gebiet liegen von M. Samec und I. R. Katz und Mitarbeitern vor. So zeigten M. Samec und S. Jenčič (12), daß verschieden lang und bei verschiedener Temperatur (37—2 Tage bei 20—105°) im Vakuum getrocknete Kartoffelstärke irreversible Zustandsänderungen erleidet. Nach Verkleisterung (2 Stunden, 120°) der getrockneten Produkte erhält man Lösungen, die mit steigender Behandlungsdauer und erhöhter Temperatureinwirkung auf die Ausgangsstärke einen höheren osmotischen Druck anzeigen, bei wesentlicher Erhöhung (von 5 auf 25 %) der ultrafiltrierbaren Anteile. Mit zunehmender Trocknung haben sich die Eigenschaften der Stärke in Richtung einer verstärkten Peptisation geändert, es hat eine Teilchenverkleinerung stattgefunden. G. Malfitano und A. N. Moschkoff zeigten unter Verwendung eines modifizierten Ausgangsmateriales, es wird entmineralisierte Stärke benutzt, daß beim Trocknen bis auf 120° die Löslichkeit zunimmt, um zwischen 120 und 150° wieder abzusinken. Die ersteren Stärkeproben enthielten mehr Wasser (Hydratationswasser), die letzteren weniger Wasser (Konstitutionswasser), als der Formel $C_2H_{10}O_5 \cdot H_2O$ entspricht. Die chromatographischen Untersuchungen entsprechen diesen Befunden und zeigen darüber hinaus, daß die Teilchenverkleinerung und die damit zusammenhängenden Erscheinungen in der Hauptsache auf Kosten des Amylopektin der Stärke erfolgt ist. Bis 120—130° rufen ansteigende Temperaturen außer einem Verlust von adsorptiv gebundenem Wasser die Abspaltung des viel fester gebundenen Hydratationswassers hervor, bei gleichzeitigem Zerfall von höheren Amylopektinaggregaten in niedere. Ein Weiterzerfall letzterer, wie auch von Amyloseanteilen, findet nur in untergeordnetem Maße statt.

Tiefer gehende Veränderungen, die sich durch ein verändertes Röntgenspektrum oder durch Fluoreszenzunterschiede anzeigen, beobachtet man erst bei über 130° behandelten Proben. Erste Untersuchungen über den Einfluß höherer Temperaturen auf das Röntgenspektrum der Stärke von J. R. Katz und J. C. Derksen (13) wurden von J. R. Katz und A. Weidinger (14) weiter ausgebaut. Das für Kartoffelstärke typische, sogenannte B-Spektrum beginnt bei 120° Änderungen zu zeigen, die bei 140° noch ausgeprägter werden. Das ursprüngliche Kristallspektrum wird immer undeutlicher und ist bei über 180° in ein amorphes Spektrum übergegangen. Nach Untersuchungen von R. Rundle, L. Daasch und D. French (15) stammt das B-Spektrum von Amyloseanteilen der Stärke. Bis 180° sind die Stärkepräparate noch anisotrop. Die Löslichkeit der Präparate in der 10-fachen Menge Wasser (20°) zeigte ab 120° einen ganz langsamen Anstieg, der bei 160° stark zunimmt, bis bei 220° fast alles in Lösung geht. Bei 120° Temperatureinwirkung beginnend, gibt die Stärke, wie J. R. Katz und A. W. Weidinger angeben, eine immer hellere Fluoreszenz, die auch bei 180—220° bestehen bleibt, Angaben, die auch bei den für die Chromatogramme verwandten Präparaten bestätigt werden konnten.

Die bei 120—130° einsetzenden, soeben erwähnten röntgenographischen Änderungen der Stärke fallen im Chromatogramm, wie aus Abb. 2 und Tabelle 2 für Amylopektin und aus Tabelle 4 für Amylose zu ersehen ist, mit einer sowohl bei Amylopektin wie auch bei Amylose schnell verlaufenden Abnahme der Zonenhöhen zusammen. Hierbei dürfte das Verschwinden der ursprünglichen Röntgeninterferenzen mit dem Verschwinden der blauen Zonen, mit dem Abbau der Amylose in Zusammenhang stehen. Über 170° sind die blauen Zonen und über 180° die violetten Zonen verschwunden, was mit dem endgültigen Übergang des Kristallspektrums der Stärke in ein amorphes Spektrum zusammenfällt. Die Dextrinbildung hat voll eingesetzt.

Erst bei 170—180°, wo auf Grund der Chromatogramme die letzten Reste von Amylopektin und Amylose verschwunden sind und andersfarbige Jod-Komplexe auftreten, ist auch die Anisotropie der Stärke verschwunden, und das Auftreten reduzierender Zucker beginnt. Nach J. R. Katz und A. Weidinger finden sich bei 175° 0,53 % und bei 220° 1,64 % Glukose. J. R. Katz nahm auch schon an, daß bei

Temperaturen über 180° chemische Umsetzungen innerhalb der Stärke stattfinden. Es entstehen niedermolekulare Produkte, die mit Jod keine farbigen Komplexe mehr geben, Produkte, deren Aufklärung eventuell mit Hilfe der Papierchromatographie möglich wäre.

Zusammenfassung

Da die beiden Grundbestandteile der Kartoffelstärke, die Amylose und das Amylopektin, durch selektive Adsorption an einer Al_2O_3-Säule getrennt werden können, gelingt es, auf chromatographischem Wege ins einzelne gehende Einblicke in die durch höhere Temperaturen hervorgerufenen Desaggregations- und Abbauvorgänge der Stärke zu gewinnen.

Ursprünglich vorliegende größere Molekülaggregate des Amylopektins werden bei Einwirkung von Temperaturen bis 120—130°, während gleichzeitig die letzten, durch die Stärke fester gebundenen Wasserreste entweichen, vollständig zu niederen Aggregaten gespalten. Diese niederen Amylopektinaggregate, wie auch die Amylose, zeigen im vorliegenden Temperaturgebiet keinen praktisch stärker hervortretenden Zerfall.

Erst bei Temperaturen von 130—180° erleiden sie einen schnellen Abbau, wobei die Amylose, die an sich stabiler ist, früher verschwindet. Von 150—160° ab sind Dextrine chromatographisch nachweisbar.

Bei über 200° endlich liegen keine mit Jod farbige Produkte gebenden Stärkeabbauprodukte mehr vor.

Die in den drei Temperaturgebieten: 60—120°, 120—170° und 170—210° chromatographisch nachgewiesenen Veränderungen der Amylose und des Amylopektins werden abschließend mit von anderer Seite gemachten Beobachtungen über den Stärkeabbau in Beziehung gesetzt.

Frau T. Nickisch danke ich für die sorgfältige Durchführung der Versuche.

Literatur

1) Vgl. die zusammenfassende Übersicht von Graefe, G., Die Stärke **3**, 3 (1951) und auch Radley, J. A., Chem. Trade J. chem. Engr. **98**, 21 (1936), Manufactur. Chemist pharmac. Cosmetic Parfum. Trade J. **7**, 5 (1936).

2) Frahm, H., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **74**, 622 (1941).

3) Brimhall, B., Ind. Eng. Chem. **36**, 72 (1944).

4) Zemplén, G. und Gerecs, A., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **64**, 1545 (1931).

5) Malfitano, G. und A. N. Moschkoff, Compt. Rend. **150**, 710; **151**, 817 (1910); **154**, 443 (1912).

6) van der Hoeve, J. A., H. G. Bungenberg de Jong und H. R. Kruyt, Kolloid-Beih. **39**, 105 (1933).

7) Kolkmeijer, N. H. und J. C. L. Favejee, Nature **132**, 602 (1933); Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A der Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **88**, 226 (1934).

8) Samec, M., Kolloidchemie der Stärke, Bd. II (Dresden und Leipzig 1927), S. 134.

9) Katz, J. R. und A. Weidinger, Ztschr. physik. Chem. (A) **184**, 100 (1939), hatten festgestellt, daß die Dextrinierung beim Erhitzen auf 180—200° bereits nach 1 Stunde vollendet ist.

10) Ulmann, M., Biochem. Z. **321**, 377 (1951).

11) Ulmann, M., Kolloid-Z. **123**, 105 (1951); vgl. auch Die Stärke **4**, 73 (1952).

12) Samec, M. und S. Jenčič, Kolloid-Beih. **7**, 137 (1915).

13) Katz, J. R. und J. C. Derksen, Ztschr. physik. Chem. (A) **150**, 100 (1930); vgl. auch J. R. Katz, Physik. Z. **25**, 662 (1924) und Rec. Trav. chim. Pays-Bas **53**, 555 (1934).

14) Katz, J. R. und A. Weidinger, Ztschr. physik. Chem. (A) **184**, 100 (1939).

15) Rundle, R., L. Daasch und D. French, J. Am. Chem. Soc. **66**, 133 (1944).

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

Die Lichtabsorption der Zellulose und ihrer Derivate

Unter Berücksichtigung der technischen Anwendungen, speziell in der Viskose-Industrie

Von E. Treiber

Mit 19 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Dezember 1952)

Einleitung

Die Spektralanalyse hat in den letzten drei Dezennien an Bedeutung gewaltig zugenommen und die Methode erobert sich — gerade in der Industrie — noch dauernd weitere Anwendungsgebiete. Die immer mehr um sich greifende Erkenntnis über die Wichtigkeit der Spektroskopie in allen ihren Zweigen für Forschung und Industrie läßt sich am besten in der zunehmenden Erweiterung, der intensiven Förderung und Pflege ihrer Arbeitsgebiete erkennen. Besonders günstig für die gegenwärtige und zukünftige Entwicklung wirkt sich der Umstand aus, daß spektralanalytische Methoden besonders für vollautomatisch arbeitende Geräte geeignet sind. Aber nicht nur absorptionsspektrographische Geräte können heute vollautomatisch und selbstschreibend ausgeführt werden (für automatische Analysen, zur laufenden Gehaltsanzeige, zur Kontrolle und zur Betätigung von Regeleinrichtungen, die steuernd in technische Fabrikationsprozesse eingreifen), sondern neuerdings auch Apparate für die technische Emissionsspektralanalyse (1).

Bei der Untersuchung organischer Verbindungen ist im allgemeinen nur die Absorptionsspektrographie von Bedeutung (wenn man von Fluoreszenzanregung und der Anregung durch Elektronenstoß nach

Schüler und Woeldike absieht); dies trifft weitgehend auch für die Untersuchung der Zellulosematerialien zu. Die Emissionsanalyse ist hier lediglich bei der Analyse von Schwermetallspuren in Zellulosematerialien von Wichtigkeit.

Die Bedeutung einer solchen Spurenanalyse ergibt sich aus der Tatsache, daß Schwermetallspuren durch Katalysatorwirkung sowohl gewisse Einflüsse auf die Verarbeitung der Zellulose als auch auf die Lichtbeständigkeit der Zellulosefasern ausüben.

So erhöhen z. B. Mangan und Cobalt die Reifegeschwindigkeit der Alkalizellulose (2) und der heutigen Auffassung gemäß begünstigen z. B. Eisenverbindungen (offenbar mit Ausnahme der Oxyde), Uran, Gold und ionogenes Kupfer die Lichtschädigung der Zellulosefaser. Schwermetallverbindungen können auf verschiedenen Wegen in die Textilien eingebracht werden; teils finden sie sich bereits in bestimmten Teilen des Holzes (so findet sich Mangan vielfach in den Markstrahlen desselben [Wultsch]), teils stammen sie aus dem Fabrikationsprozeß (z. B. Eisen). Dazu kommt noch, daß Mattierungspigmente in der Regel Schwermetallverbindungen sind (vornehmlich Titandioxyd), die gelegentlich zur Herabsetzung der ihnen eigenen Lichtschädigungswirkung chromiert (z. B. Luxanthol [Rheinische Kunstseide A. G.]) u. dgl. werden. Aber auch bei vielen Färbeverfahren werden Metallsalze angewandt, und ferner sind viele Farbstoffe im Gebrauch, die Metallatome in das Farbstoffmolekül eingebaut enthalten. Für TiO_2-mattierte Zelluosefasern (Zellwolle, Acetatreyon u. dgl.), bei denen eine Spurenanalyse durch die vielen Spektrallinien des Titans außerordentlich erschwert ist, haben wir auch ein spektralanalytisches Bestimmungsverfahren — eine Abtrennung des Titans und eine Anreicherung der Spuren — ausgearbeitet, auf welches hier jedoch nur verwiesen werden soll (3).

Die Absorptionsspektrographie kann nun — bei quantitativer Auswertung — im wesentlichen zu drei Aufgaben herangezogen werden, und zwar zu Reinheitsprüfungen, zu analytischen Bestimmungen (speziell Schnellanalysen und automatisierte Analysen) sowie zur Klärung konstitutioneller Fragen. So konnten in der Tat verschiedene Fragen auf dem Gebiet der „Viskose-Chemie" einer Klärung bzw. Verifikation zugeführt werden. Eine weitere Aufgabe — wie noch ausgeführt werden wird — ergibt sich in der Behandlung der Frage nach dem Bereich der Lichtdurchlässigkeit von Textilien sowie der Photochemie der Faser (4).

Die skizzierten Möglichkeiten gaben offenbar schon öfters Anlaß zur Untersuchung von Zellulose und Zellulosederivaten im Infrarot und Ultraviolett (5). Während jedoch in jüngerer Zeit die UV-spektrographischen Untersuchungen an Eiweißstoffen, speziell durch Anwendung von polarisiertem UV-Licht, zu wertvollen und weitreichenden Erkenntnissen führten, wofür z. B. die Arbeiten von Kratky Schauenstein und Mitarb. (6) am hiesigen Institut Zeugnis ablegen, sind die älteren Untersuchungen auf dem Zellulosegebiet nicht aufschlußreich gewesen. Speziell Untersuchungen der Zellulose selbst, die ja im Gegensatz zu Lignin und Lignin-produkten (wo UV-Untersuchungen auch wesentliche Erkenntnisse brachten) im Gebiet des Quarz-UV als weitgehend transparent angenommen werden muß, verliefen praktisch ergebnislos.

Ein Hauptfehler ist zweifellos in der erheblichen Ungenauigkeit der vielfach verwandten älteren Hartley-Balyschen Methode, der oft willkürlichen und physikalisch sinnlosen Ordinatenbezeichnung der Absorptionsdiagramme sowie besonders in der völligen Nichtberücksichtigung der Tyndallstreuung zu suchen. Sorgfältige Untersuchungen an Zellulose und „nichtabsorbierenden" Zellulosederivaten (z. B. Acetylzellulose und Methylzellulose) nach selektiven Absorptionsstellen im Verlauf der uncharakteristisch ansteigenden Scheinabsorption besitzen u. a. insofern erhebliches Interesse, als ein photochemischer Vorgang, der zur Lichtschädigung führt, nur dann stattfinden kann, wenn eine Absorption von Lichtquanten vorausgeht (4).

Natürlich muß erwähnt werden, daß nach unseren heutigen Kenntnissen über den sehr komplexen Vorgang der Lichtschädigung eine unmittelbare Zerstörung wohl nur durch das kurzwellige UV hervorgerufen wird (Photolyse nach Egerton). Die praktisch bedeutsamere Schädigung im blauen Spektral- und nahen UV-Bereich (> 3000 Å, etwa der Durchlässigkeitsgrenze von Fensterglas) dürfte unseren gegenwärtigen Erkenntnissen zufolge eine indirekte sein, hervorgerufen durch peroxydische Oxydationsprodukte und aktiven Sauerstoff – vielleicht auch im erheblichen Ausmaß durch Wasserstoffperoxyd (wie bei der Kochbehandlung von Zellulosefasern mit Alkali in Gegenwart von Luftsauerstoff [Schaeffer]) —, die ihr Entstehen oft einer komplizierten Aufeinanderfolge von Oxydations- und Reduktionsprozessen verdanken (7). (Verschiedenartige Peroxyde, z. T. Hydroperoxyde, sind z. B. auch bei der Autooxydation von Ölen gefunden worden [Baltes]). Von wesentlichem Einfluß ist dabei die anwesende Feuchtigkeit sowie der Anteil absorbierten Lichtes, der z. B. — abgesehen von Anfärbungen mit Farbstoffen (besonders solche, die im Violett und nahem UV stark absorbieren) oder optischen Bleichmitteln (in Mengen über 2% des Fasergewichtes (8)) — durch Trübungen infolge Verunreinigungen und Inhomogenitäten (4), durch die Beschaffenheit der Faseroberfläche wie auch durch das Streuvermögen der Mattierungspigmente (TiO_2, ZnO u. dgl.) erhöht werden kann (9). Letztere, besonders Pigmente in einem „(Oberflächen) — aktiven Zustand" (10), sowie eine Reihe von Schwermetallverbindungen können — wie eingangs erwähnt — unter Umständen zusätzlich noch schädliche katalytische Wirkungen entfalten. (Hinsichtlich Photooxydation durch Rutil vgl. die Arbeiten Weyl u. Förland (10a) sowie von Egerton (43)).

Von besonderer Bedeutung erweist sich mithin für alle derartigen Fragen die zweckmäßige Auswertung der Aufnahmen bzw. Messungen, d. h. die geeignete kurvenmäßige Darstellung und die Berücksichtigung der Tyndallstreuung bzw. die Entscheidung, ob eine Scheinabsorption durch Tyndallstreuung („konservative Absorption") oder ob eine echte selektive Absorption („konsumptive Absorption") vorliegt. (Im ersten Fall wird die aufgenommene Energie wieder ausgestrahlt, im zweiten vorwiegend in Wärme umgewandelt). Der Wichtigkeit entsprechend mögen diese Fragen in ausführlicherer Weise dem experimentellen Teil vorangestellt werden, da eine vollständige Behandlung dieser bisher praktisch nicht erfolgt ist.

Aufnahmebedingungen, Auswertung und Berücksichtigung der Tyndallstreuung

Bezeichnungsweise:

In vorliegenden Untersuchungen werden die in der Absorptionsspektrographie üblichen Bezeichnungen (11) beibehalten; danach bezeichnet Φ_i die Intensität des in die Substanz eintretenden, Φ_e die Intensität des austretenden Lichtstrahles. Log Φ_i/Φ_e ist die dekadische Extinktion E, die, auf die Schichtdickeneinheit ($= 1$ cm) bezogen, m, der Extinktionsmodul genannt wird. Wird die Konzentration c in Mole je Liter noch miteinbezogen, so erhält man den molaren Extinktionskoeffizienten $\varepsilon = m/c$. Nun ist bei den meisten makromolekularen Substanzen das genaue Molekulargewicht M einerseits vielfach unbekannt, andererseits hat man es meist mit polydispersen Stoffen zu tun; man kann aber nun analog einen „speziellen Extinktionskoeffizienten" $\varepsilon' = m/c'$ definieren, wenn man die Konzentration in Gramm je 100 ccm ($= c'$) ausdrückt. Vielfach wird diese Konzentrationsangabe annähernd den sogenannten Massenprozenten entsprechen. Schließlich kann man auch die Konzentration in Grundmole je Liter ($= c^*$) angeben und sinngemäß grundmolare Absorptionskoeffizienten ε^* ermitteln. Für die Zellulose ist das Grundmolgewicht 162,1$_4$, für Zelluloseacetat (Sekundäracetat bzw. Zweieinhalbfachacetat) ist das Grundmolgewicht $M^*_{\text{theoretisch}} = 267{,}2$, für das technische Zweieinhalbacetat (mit 54,5 % Essigsäure) 262,1. Für Triacetylzellulose erhält man ein M^* von 288,2 und schließlich für Trinitrozellulose den Wert 297,1 (theoretisch); (für 13,7% N ist $M^* = 289{,}5$). Zwischen den einzelnen Extinktionskoeffizienten ergeben sich folgende Beziehungen:

$$\varepsilon' = \frac{10\,\varepsilon}{M} = \frac{10\,\varepsilon^*}{M^*} \qquad [1]$$

Bei ungeklärten Strukturen haben sich auch noch anders definierte Extinktionskoeffizienten als zweckmäßig erwiesen (die wir auch mit ε^* bezeichnen wollen), so z. B. bei der Ligninuntersuchung ein ε^*, basierend auf c^*, welches die Gramme Methoxyl im Liter angibt (Freudenberg).

Die Darstellung der Diagramme erfolgt in der üblichen Weise: Logarithmus des Extinktionskoeffizienten gegen die Wellenzahl ν' ($= 1/\lambda$) aufgetragen. Diese Abszissenskala ist den Energiewerten der Elektronenanregung proportional.

Vorliegende Messungen wurden nach der bereits hinreichend beschriebenen Vergleichsspektrenmethode (12) — Lichtschwächung durch eine zentrisch rotierende Poolsche Sektorblende — ausgeführt. Als Lichtquelle diente ein stabilisierter kondensierter Wolframfunke bzw. eine mit Eisenwasserstoffwiderständen stabilisierte (13) Wasserstofflampe, die ein sehr kontinuierliches, konstantes UV-Licht liefert. Die Auswertung erfolgte visuell mit dem Spektrenprojektor von Fuess bzw. lichtelektrisch. Ein Teil der Aufnahmen wurde auch mit dem Beckman-Quarz-Spektrophotometer ausgeführt.

Alle Lösungen wurden in für die UV-Absorptionsspektrographie gereinigten Lösungsmitteln (14) hergestellt und unmittelbar vor der Aufnahme sorgfältig zentrifugiert, so daß alle Lösungen visuell völlig klar erschienen. Auch gewisse Spezial-Selecta-Filter der Fa. Schleicher & Schüll (Nr. 287, 602 eh., 1107 und 1575) bewährten sich und fanden Verwendung.

Tyndallstreuung (Scheinabsorption)

Es muß an dieser Stelle aber ausdrücklich betont werden, daß auch hochgereinigte Lösungen — bei denen, wie z. B. für Lichtstreuungsmessungen, die Entstaubung und Beseitigung größerer Gebilde (Gelklümpchen) durch Druckfiltration durch bakteriologische Filter oder durch Behandlung in der Ultrazentrifuge durchgeführt wurde — eine keineswegs vernachlässigbare Streustrahlung besitzen. Lediglich ideale Kristalle beim absoluten Nullpunkt würden bekanntlich überhaupt nicht streuen, also das Licht zu 100% durchlassen. Eine 1%ige molekulardisperse Lösung von Makromolekülen streut bereits rund 100mal stärker als das reine Lösungsmittel und gröber disperse kolloide Lösungen (Mizellen, Molekülaggregate) um weitere zwei bis drei Zehnerpotenzen (15), so daß solche in 1%iger Lösung bei einer Schichtdicke von $\sim$ 10 cm die Intensität auf weit mehr als den e^{-ten} Teil schwächen können (entspricht einem ε' von $\gg 0{,}043$).

Die durch die ständige seitliche Ausstrahlung geschwächte Lichtintensität kann — analog dem Lambertschen Gesetz für die Lichtabsorption durch Chromophore — dargestellt werden durch die Beziehung:

$$\Phi_e = \Phi_i \cdot e^{-k' d} \qquad [2]$$

$k' = m/0{,}434$ und wird im vorliegenden Fall meist Trübungskoeffizient oder „turbidity" (τ) genannt. Ist der Durchmesser kleiner als $^1/_{10}$ bzw. $^1/_{20}$ der Wellenlänge, so folgt nach Rayleigh und Debye (15)

$$k' = \frac{32\pi^3 n^2}{3\lambda^4} \cdot \frac{(n - n_0)^2}{N} \qquad [3]$$

(N = Zahl der Molekeln im ccm, λ = Wellenlänge in cm), bzw. für den Grenzfall unendlich verdünnter Lösung:

$$\varepsilon' = \frac{43{,}4 \cdot 32\pi^3}{3\lambda^4 \cdot N_L} \cdot \frac{n_0^2 (\Delta n)^2}{c'^2} \cdot M \qquad [4]$$

(bei niederer, endlicher Verdünnung gilt nach Einstein-Debye:

$$\varepsilon' = \frac{43{,}4 \cdot 32\pi^3}{3\lambda^4 \cdot N_L} \cdot \left(\frac{n_0 \cdot \Delta n}{c'}\right)^2 \cdot \left[\frac{1}{\frac{1}{M} + 2B \cdot c'}\right] \qquad [4a]$$

Wir entnehmen aus Gl. [4], daß die Tyndallstreuung bzw. die Scheinabsorption linear mit dem Molekulargewicht M und dem Quadrat des Unterschiedes zwischen dem Brechungsindex der Lösung n und des Lösungsmittels n_0 ($= \Delta n$) ansteigt. Ferner ist die Scheinabsorption wellenlängenabhängig, und zwar mit der vierten Potenz von $1/\lambda$ bzw. ν' (Rayleighsches Gesetz). Mit steigenden Werten von ν' steigt also die konservative Absorption stark an.

Es sei am Rande erwähnt, daß Gl. [4a] sich zur Bestimmung des Molekulargewichtes M aus Trübungsmessungen eignet (vgl. Abb. 1). Ist das Kolloid polydispers, so erscheint an Stelle von M ein Durchschnittsmolekulargewicht $\overline{M}$, wobei jedoch die einzelnen Fraktionen mit dem statistischen Gewicht ihres Molekulargewichtes zu M beitragen. Teilchen mit hohem Molekulargewicht wirken sich somit entsprechend stärker auf den Mittelwert aus. Daher bilden Staub- und Gelpartikelchen (Mikrogele) eine starke Fehlerquelle, steigt doch das Streulicht eines Teilchens mit der 6. Potenz seines Radius an!

Wollen wir die Scheinabsorption hinsichtlich ihrer Wellenlängenabhängigkeit untersuchen, so benutzen wir den Ausdruck: $\varepsilon' = k \cdot \nu'^4 \cdot f_{(\Delta n^2)}$. Besitzen Lösungsmittel und Lösung die gleiche Dispersion, so können wir vereinfacht schreiben:

$$\varepsilon' = C \cdot \nu'^4, \qquad [5]$$

in allen anderen Fällen werden wir strenggenommen mit Gl. [5] bereits Abweichungen erwarten müssen. Da letztere aber offenbar unter der Fehlergrenze der oben beschriebenen Meßmethoden sind, werden über mehr als 1000 Å keine Abweichungen registriert. Auch ein kürzlich durchgeführter eigener Kontrollversuch an Poly-N-Vinylpyrrolidon (Kollidon) zeigte zwischen 1 μ und 0,45 μ (also über 5000 Å) die Brauchbarkeit von Gl. [5].

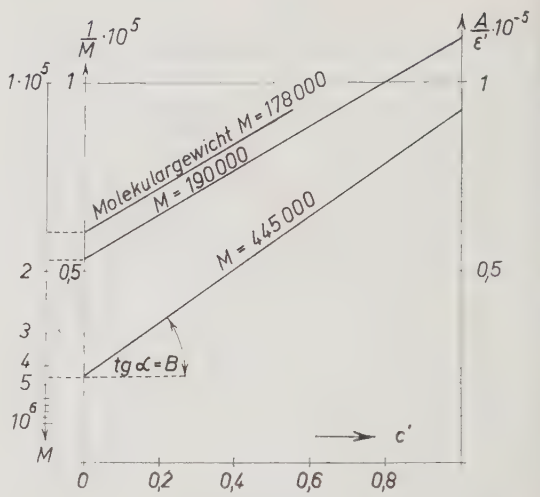


Abb. 1. Auswertung der Trübung einiger Polystyrolfraktionen in Methyläthylketon in Abhängigkeit von der Konzentration nach Doty, Zimm und Mark

$$(A = 2{,}3846 \left(\frac{n_0 \cdot \Delta n}{\lambda^2 \cdot c'}\right)^2 \cdot 10^{-20})$$

Wenn wir jedoch durch Extrapolation die Scheinabsorption von der konsumptiven Absorption abtrennen wollen, müssen wir noch zwei weitere Fehlerquellen berücksichtigen:

a) Im Gebiete der Selektivabsorption zeigt der Brechungsindex bzw. die Polarisierbarkeit der Substanz eine Anomalie, die auch bei organischen Substanzen ziemlich beträchtlich ist (Abb. 2a). Allerdings ist es nicht so einfach, den Einfluß der anomalen Dispersion gelöster Stoffe auf $(\Delta n)^2$ abzuschätzen.

(Wir haben versucht, dies an einem Modell [Jod in Tetrachlorkohlenstoff und Heptan] abzuschätzen. Jedoch erwies sich das Pulfrich-Refraktometer [mit Hg-Lampe] bei $\sim 0{,}02$ m Lösungen bereits als zu ungenau).

Eine der experimentellen Schwierigkeiten in der Bestimmung von Δn und somit auch in der Auswertung von Gl. [4a] besteht ferner darin, daß schon Δn für eine 1%-ige Lösung im allgemeinen klein, etwa in der Größenordnung 10^{-3} ist. An Poly-N-Vinylpyrrolidon wurden an einer 1%igen wäßrigen Lösung von uns die Werte lt. Tab. 1 gefunden. (Für Aussagen über Dispersitätsunteschiede ist auch hier die Meßgenauigkeit unzureichend!)

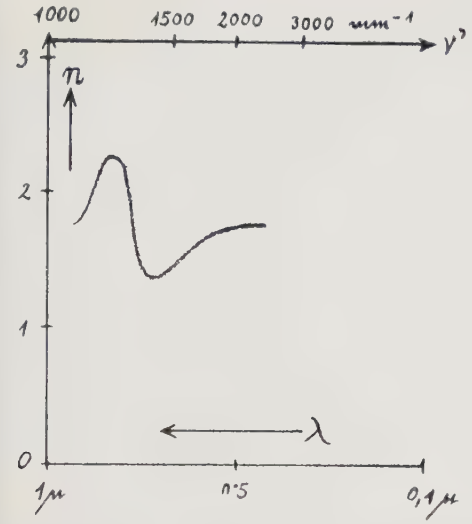


Abb. 2a. Anomale Dispersion von Cyanin nach R. W. Pohl

Tabelle 1

Δn-Werte einer 1%igen wäßrigen Kollidonlösung bei 20° C

λ	Δn	$(\Delta n)^2 \cdot 10^{-6}$
6235 Å	$0{,}0015_3$	$2{,}3_4$
5770 Å	$0{,}0015_0$	$2{,}2_5$
5461 Å	$0{,}0015_4$	$2{,}3_7$

Bei einem Makromolekül, von dem natürlich alle Teile das Licht streuen, dagegen unter Umständen nur gewisse Gruppen selektiv absorbieren (wie z. B. die oft nur in wenigen Prozenten vorhandenen aromatischen Aminosäuren in einem Eiweißmolekül), wird, worauf auch Neugebauer (16) hinwies, der Dispersionseffekt zu vernachlässigen sein.

Wenn nun im allgemeinen, wie unsere älteren grundlegenden Untersuchungen (17) zeigten, im Gebiet der Absorption hinreichende Additivität zwischen konsumptiver und konservativer Absorption gefunden wurde, so muß doch die Tatsache berücksichtigt werden, daß bei einer Selektivabsorption, die stärker als die Scheinabsorption ist, sich Fehler in der Ermittlung der letzteren auf die konsumptive Absorption nur schwach auswirken.

b) Während prinzipiell erwartet werden darf, daß die Eigenabsorption an sich unverändert bleibt, wenn sich der Dispersitätsgrad auch ändert, so darf die Feldwirkung der Umgebung nicht unberücksichtigt bleiben (Pestemer). Wir finden solche Beeinflussungen auch an niedermolekularen, echten Lösungen beim Übergang vom verdünnten zum unverdünnten Zustand und ebenso beim Übergang vom Gas zur verdünnten Lösung.

Besonders hingewiesen sei noch auf den wichtigen Umstand, daß nur bei sehr verdünnten Lösungen das Beersche Gesetz gilt, am weitesten noch bei kugelförmigen Teilchen, wie am Glykogen und Schwefel gezeigt werden konnte. Vorausgesetzt muß werden, daß sich lediglich die Teilchenzahl pro ccm ändert und keine Mehrfachstreuung (Gribnau) (18) auftritt. Im gegenteiligen Fall nimmt, wie an Eialbumin und Oxyhämoglobin gezeigt wurde, die Trübung mit steigender Konzentration weniger zu, um schließlich einen Grenzwert zu erreichen. Dieser und der vorhin beschriebene Effekt in Verein mit eventuellen Aggregations- und Hydratationsvorgängen erklärt auch, warum Folien abweichende, meist höhere Absorptionskoeffizienten zeigen als die Lösungen (Actomyosin [Treiber], Seidenfibroin [Schauenstein], Kalziumalginat [Chamberlain] (19,20)). Aber auch sonst ist die Scheinabsorption keine eindeutig definierte Stoffkonstante, wie dies für den Verlauf des molaren Extinktionskoeffizienten chromophorer Stoffe zutrifft, da die Tyndallstreuung stark vom Alter, Elektrolytzusatz (zum Teil Beeinflussung von Δn!) und p_H-Wert sowie der An- oder Abwesenheit von Mikrogelen (Gelkörperchen) abhängt.

Schließlich muß bei lichtelektrischen Messungen noch der Einfluß des Abstandes Präparat—Photozelle berücksichtigt werden (Jullander (21)). Je näher die Photozelle an die Küvette heranrückt, desto größer wird die gemessene Lichtintensität Φ_{e*} und somit die scheinbare Durchlässigkeit.

$$\Phi_{e*} = \Phi_{e_{\text{konsumpt.} + \text{konserv.}}} + \alpha\,(\Phi_{e_{\text{konsumpt.}}} - \Phi_{e_{\text{konsumpt.} + \text{konserv.}}})$$

Die Bestimmung des maßgeblichen „Streuungskoeffizienten α", der von den experimentellen Gegebenheiten, ferner von der Größe und Gestalt der streuenden Teilchen sowie von der Konzentration abhängt, wird von Jullander (21) diskutiert.

Diese Überlegungen haben auch, wie wir zeigen konnten, für Beckman-Messungen Bedeutung. Es wurde eine 0,5%ige Methylzelluloselösung bei 500 mμ und 2 cm Küvettenlänge untersucht. Durch Anwendung eines geeigneten Blendenkanals wurde der wahre Wert E zu 0,106 bestimmt. Bei normaler Position, d. i. 8 cm vor dem Photozellenverschluß, war $E = 0{,}097$ und schließlich in der Stellung dicht vor dem Photozellen-„shutter" gleich 0,074.

Ist nun eine Teilchendimension größer als $^1/_{20}$ bis $^1/_{10}$ der Lichtwellenlänge, so

nimmt die Streustrahlung nicht mehr mit der 4. Potenz von ν', sondern mit der n-ten Potenz zu, wobei n, der Wellenlängenexponent, kleiner als 4 ist (Mie, Gans, Rinde, Happel, Lampa, Blumer, Jobst, Neugebauer, Griebnau u. a.) (22). Die Beziehung

$$\varepsilon' = C \cdot \nu'^n \qquad [6]$$

ist jedoch eine rein empirische Formel und z. B. aus den theoretischen Ansätzen von Neugebauer nicht ableitbar. Ab etwa 250 mμ Teilchendurchmesser folgt die Tyndallstreuung dem Clausiusschen Gesetz mit dem Wellenlängenexponent $n = 2$. Nach Heller (22) kann man aus dem experimentell bestimmbaren n den Durchmesser größerer Teilchen abschätzen (Abb. 2b). Für Teilchen $\gg$ 850 mμ werden noch kleinere n-Werte beobachtet. Teorell findet an Mastixsole 1,90 bis 3,82, an Quarzsol 1,28, an Bariumsulfat $\sim$ 1. Schließlich konnte noch an Schwefelaufschwemmungen für langwelliges Licht völlige Unabhängigkeit von ν' beobachtet werden ($n = 0$). Nicht unerwähnt soll bleiben, daß genau so wie $\varepsilon'_{\text{Tyndall}}$ auch n durch verschiedene Faktoren — außer von der Teilchengröße, Gelpartikelchen und Staub — beeinflußbar ist. (Die Intensität der Streustrahlung ist bei einer Teilchengröße von $^1/_4$ bzw. $^1/_3$ λ besonders groß [Kruyt]).

Aus den beiden Tatsachen, daß ε' prop. ν'^n ist und n sich nur zwischen 0 und 4 ändern kann, ergibt sich automatisch die Methode für eine Unterscheidung zwischen Schein- und Selektivabsorption sowie für die Tyndallkorrektur.

Auffindung selektiver Absorptionsstellen und Tyndallkorrektur

Trägt man nämlich log ε' gegen log ν' auf, so erhält man im Gebiet der Scheinabsorption eine Gerade, deren Steigungsmaß n ergibt, welches $\leqq 4$ sein muß. Jede Abweichung von der Geraden sowie Steigung über 4 zeigt das Vorhandensein einer konsumptiven Absorption an (vergl. Abb. 3). Gleichzeitig erlauben viele Meßpunkte im nichtabsorbierenden Gebiet eine einfache graphische Mittelung. Dies ist insofern wichtig, als die sehr flachen, uncharakteristischen Extinktionsanstiege eine besonders hohe Unsicherheit in der Bestimmung von ε' bedingen. Ferner sei darauf hingewiesen, daß bei kleinen ε'-Werten eine besonders hohe Ansprechempfindlichkeit auf absorbierende Verunreinigungen sowie nichtabsorbierende Gel- und Staubteilchen usw. besteht, die eine weitere Unsicherheit in der Bestimmung der Scheinabsorption bedingt (vgl. auch Seite 59).

In derselben doppelt logarithmischen Darstellung kann man nun die Scheinabsorption einfach linear in das Gebiet der Selektivabsorption extrapolieren, wobei wir allerdings die Einwände des Punktes a) (Seite 42) unberücksichtigt lassen. Durch Entlogarithmieren von log $\varepsilon'_{\text{gesamt}}$ und log $\varepsilon'_{\text{Tyndall}}$ sowie Differenzbildung erhält man $\varepsilon'_{\text{konsumptiv}}$ (Abb. 3). Wir halten jedoch dieses Vorgehen, welches wir seinerzeit (17) an mehreren Modellen verifizieren konnten und welches im Prinzip schon früher von Custers, De Boer und Dippel sowie Schramm und Dannenberg (23) beim Studium von Eiweißlösungen angewandt wurde, in Anbetracht der erwähnten Einwände nur für den Fall vertretbar, daß die konsumptive Absorption stärker ist als die Scheinabsorption im betreffenden Frequenzgebiet. (Ist die Eigenabsorption um mehrere Zehnerpotenzen größer, so kann die Tyndallkorrektur auch unterbleiben, wie Mayer-Pietsch und Troger (24) an Phenolformaldehydkondensaten und Treiber und Schauenstein (25) an Viskose

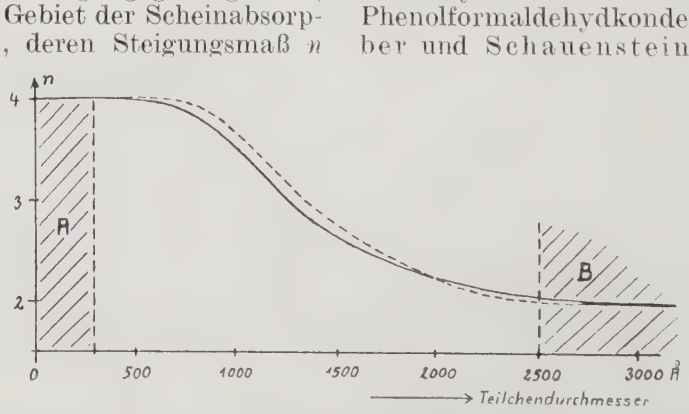


Abb. 2b. Abhängigkeit des Wellenlängenexponenten n von der Teilchengröße; —— nach Heller, - - - - nach älteren Messungen von Mecklenburg. (A = Rayleighsches Gebiet, B Clausiussches Gebiet)

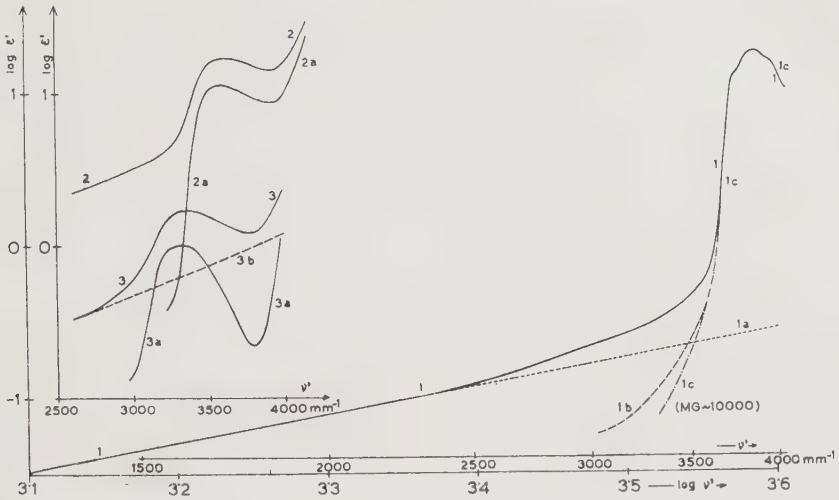


Abb. 3. Links oben: Beispiele für die experimentell meßbare Gesamtabsorption und für die errechnete tyndallkorrigierte Konsumptivabsorption (Kurve 2: Actomyosin, Kurve 2a: dito, tyndallkorrigiert, Kurve 3: Lithiumnitrat in Stärkekleister, Kurve 3a: Lithiumnitrat [gerechnet und gemessen]; Kurve 3b: Scheinabsorption des Stärkekleisters)

Rechts unten: Gemessener Absorptionsverlauf von hoch- und niedermolekularem Polystyrol in Butylacetat, dargestellt im doppelt logarithmischen Koordinatensystem. Kurve 1: hochmolekulare Fraktion, Kurve 1a: extrapolierte Tyndallstreuung, Kurve 1b: niedermolekulare Fraktion, Kurve 1c: dito, berechnet

zeigen konnten). Auch die hier vermessenen beiden Polystyrolfraktionen (Abb. 3) können, wie auch der ältere Befund von Smakula (26), daß der Absorptionskoeffizient von Polystyrol dem Molekulargewicht direkt proportional ist, hier als Beleg dienen (bei geeigneteren Modellsubstanzen, wo die konservative Absorption der konsumptiven kommensurabel ist, wie z. B. beim Poly-N-Vinylpyrrolidon oder den Polyalkylvinylketonen, konnten derartige Messungen leider noch nicht durchgeführt werden).

Im gegenteiligen Falle, also dort, wo die konsumptive Absorption klein ist, wollen wir von der Wiedergabe tyndallkorrigierter Absorptionskurven absehen und uns mit der Darstellung im doppelt logarithmischen Koordinatensystem begnügen (Abb. 12).

Was nun im speziellen die Erkennung und Interpretation schwacher Absorptionsstellen im Verlauf der Tyndallschwächung betrifft, so muß darauf hingewiesen werden, daß die Absorptionskurven durch die superponierte Scheinabsorptionskurve stark verflacht und zum Teil verzerrt erscheinen (vgl. Abb. 3). Das Maximum wird zu kürzeren Wellen verschoben.

Abb. 4 zeigt in logarithmischer Darstellung eine Gaußsche Glockenkurve (Kurve 1), superponiert mit einer „Rayleigh-

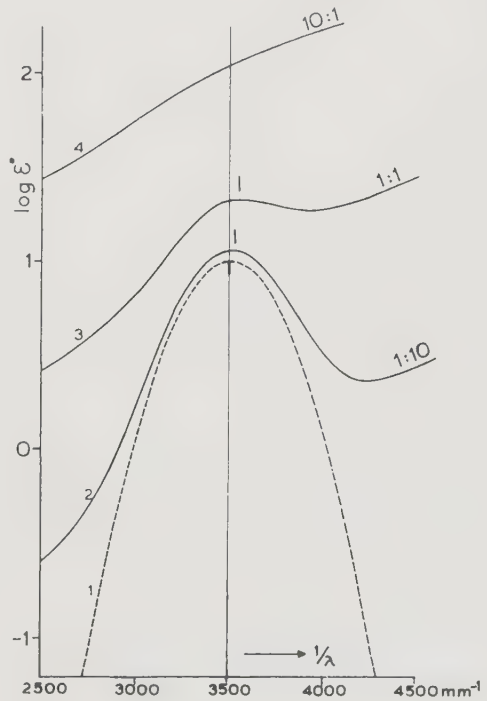


Abb. 4. Zur Veranschaulichung der Bandenbeeinflussung sowie der Erkennbarkeit der Selektivabsorption bei merklichen Tyndalleffekt (Kurve 1: Gausssche Glockenkurve, Kurve 2: Superposition mit einer Rayleigh-Streuung von der Intensität 0,1 (bezogen auf $\varepsilon^*_{1\max}$), Kurve 3: wie 2, bei einem Intensitätsverhältnis 1:1, Kurve 4: Intensitätsverhältnis 10:1)

schen Tyndallabsorption", die an der Stelle des „selektiven Maximums" (3500 mm^{-1}) die Intensität × 0,1 (Kurve 2), × 1,0 (Kurve 3) und × 10 (Kurve 4) der (angenommenen) „Selektivabsorption" besitzen möge. Aus dem Rechenbeispiel (Kurve 4) entnehmen wir, daß eine Selektivabsorption, die nur $^1/_{10}$ so stark ist wie die Scheinabsorption, kaum einwandfrei erkannt und natürlich noch weniger rekonstruiert werden kann.

Analytische Auswertung

Die spektralanalytische Bestimmung einer chromophoren Verbindung in Lösung basiert auf dem Beerschen Gesetz, demzufolge die Lichtschwächung proportional der Schichtdicke und Konzentration ist. Das Gesetz ist in verdünnten Lösungen, sofern keine chemischen Veränderungen (Hydrolyse, Zerfall, photochemische Reaktionen) auftreten, im allgemeinen erfüllt; bei höheren Konzentrationen nimmt die Molarextinktion meist mit der Konzentration zu.

Der einfachste Fall ist offenbar dann gegeben, wenn die zu bestimmende Verbindung im Meßbereich allein absorbiert. Ein Beispiel aus dem hier behandelten Gebiet bildet der spektrophotometrische Nachweis von Schwefelkohlenstoffspuren in der Spinnereiluft von Zellwollfabriken mit Hilfe von Kupferdiäthyldithiokarbamat. Dieses Analysenverfahren konnte von uns weitgehend automatisiert werden (27) (siehe auch Seite 59). Ein weiteres Beispiel ist der kürzlich von uns im Zusammenhang mit Ligninfragen untersuchte Fichtencambialsaft (28). Im Spektrum der Cambialflüssigkeit erscheint lediglich die völlig der reinen Substanz entsprechende Absorptionskurve des Coniferins (Abb. 5). ε' des reinen, 100%igen Coniferins beträgt ~ 530 (Hillmer und Schorning). Das gemessene ε' des Cambialsaftes beträgt nur 28,2, somit sind in der Trockensubstanz 5,32% Coniferin enthalten bzw., nachdem der Cambialsaft 9,75 Massenprozente Trockensubstanz enthielt, betrug der Coniferingehalt des Cambialsaftes 0,52%. Weniger genau läßt sich der Syringingehalt im Fliedercambialsaft bestimmen.

Sind zwei absorbierende Verbindungen in der Lösung enthalten, so können aus der Summenextinktionskurve die Mengen der einzelnen chromophoren Stoffe berechnet werden. Dieses Verfahren wurde von uns in der noch zu erwähnenden Ermittlung von Xanthogenat- und Trithiokarbonatschwefel verwendet (25). Die mathematischen Überlegungen wurden an Hand von Beispielen u. a. auch von F. X. Mayer (29) erörtert.

Die Möglichkeit einer rechnerischen Trennung gründet sich auf die aus dem Absorptionsgesetz folgende Tatsache, daß sich die Extinktionsmoduln der einzelnen Stoffe in allen Fällen, wo es weder zu chemischen noch physikalischen Reaktionen kommt, addieren nach dem Schema:

$$m_{1+2+3\cdots} = m_1 + m_2 + m_3 + \cdots\cdots$$

Um die Gleichung lösen zu können, d. h. um im Falle eines binären oder quasibinären Gemisches zwei Gleichungen für die Ermittlung der Unbekannten m_1 und m_2 bzw. c'_1 und c'_2 zu erhalten, müssen die Moduln bei zwei verschiedenen Wellenlängen gemessen werden. Es ist leicht einzusehen, daß es für die Auswertung besonders vorteilhaft ist, an den Stellen der Maxima von Stoff 1 und 2 zu messen, und daß das Verfahren an Präzision gewinnt, wenn die zur Messung verwendeten Maxima von 1 bzw. 2 in Wellenbereichen liegen, wo jeweils die andere Substanz 2 bzw. 1 eine nur geringe Eigenabsorption aufweist.

Im System A—B ergeben sich folgende Gleichungen:

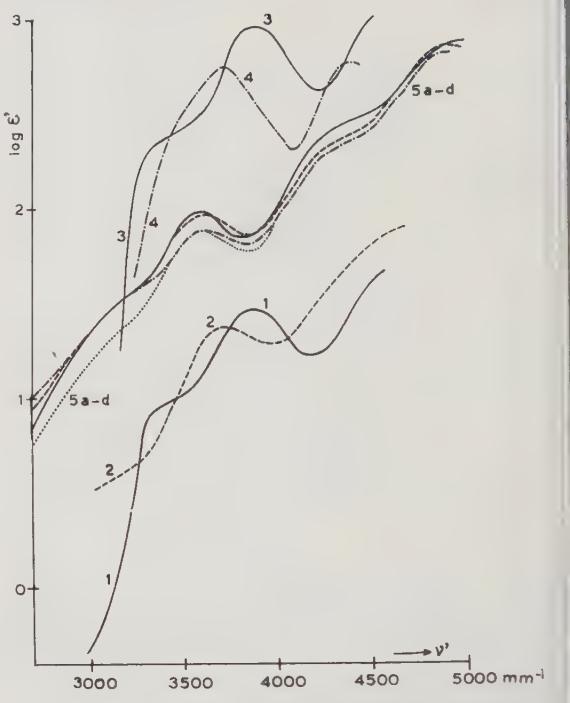


Abb. 5. Kurve 1: Fichtenkambialsaft (picea abies); Kurve 2: Fliederkambialsaft (Syringa vulgaris); Kurve 3: Coniferin nach Hillmer; Kurve 4: 4-Hydroxy-3,5-dimethoxypropenylbenzol nach Pearl; Kurven 5a—d: Sulfiturablaugen von Fichte und Buche

$$m_{A+B\,(\nu'_1)} = m_{A\,(\nu'_1)} + m_{B\,(\nu'_1)}$$
$$m_{A+B\,(\nu'_2)} = m_{A\,(\nu'_2)} + m_{B\,(\nu'_2)}$$

Bezieht man nun auf eine Gesamteinwaage von 1 g/100 ccm, so erhält man:

für die Stelle ν'_1 .....

$$m_{1\,(exper.)} \text{ bzw. } \varepsilon'_{1\,(exper.)} = \varepsilon'_{1(A)} \cdot c'_A + \varepsilon'_{1(B)} \cdot c'_B$$

für die Stelle ν'_2 .....

$$m_{2\,(exper.)} \text{ bzw. } \varepsilon'_{2\,(exper.)} = \varepsilon'_{2(A)} \cdot c'_A + \varepsilon'_{2(B)} \cdot c'_B$$

Die Extinktionskoeffizienten der reinen Substanzen A und B bei den Wellenzahlen 1 und 2 ($\varepsilon'_{1(A)}$, $\varepsilon'_{2(A)}$, $\varepsilon'_{1(B)}$, $\varepsilon'_{2(B)}$) müssen natürlich bekannt sein. Die Konzentrationen c'_X beziehen sich auf c' Gramm der Substanz X in 1 Gramm der Gesamteinwaage bzw. in 100 ccm Lösung (Definition von c' bzw. ε'). Absorbieren beide Stoffe in Gebieten, wo die Absorption der jeweils anderen Substanz vernachlässigbar klein ist, ist die Genauigkeit am größten und die Auswertung vereinfacht sich auf die Regel zur Bestimmung von Einzelstoffen. Fallen sämtliche Maxima praktisch zusammen, ist die Methode nicht anwendbar. Ein solcher Fall ergab sich z. B. beim Studium der Sulfitkochung von Zellstoff (28). Die Maxima der schwefligen Säure und der Lignosulfonsäure fallen praktisch zusammen (Abb. 6). Ohne Hilfsannahmen, auf die hier nicht eingegangen werden soll, sind die Kurven zunächst analytisch nicht auswertbar; wie der Verlauf der Ligninherauslösung spektrophotometrisch im UV praktisch untersucht werden kann, zeigten Patterson und Mitarb. (30).

Die intensive Absorption der Lignosulfonsäure gestattet auch einen unmittelbaren Nachweis in Verdünnungen bis zu etwa 1:120000 (Abwasser! [Kleinert und Treiber]). Wenn wir uns auf die organische Substanz in g/100 ccm bezogen, erhielten wir sowohl bei

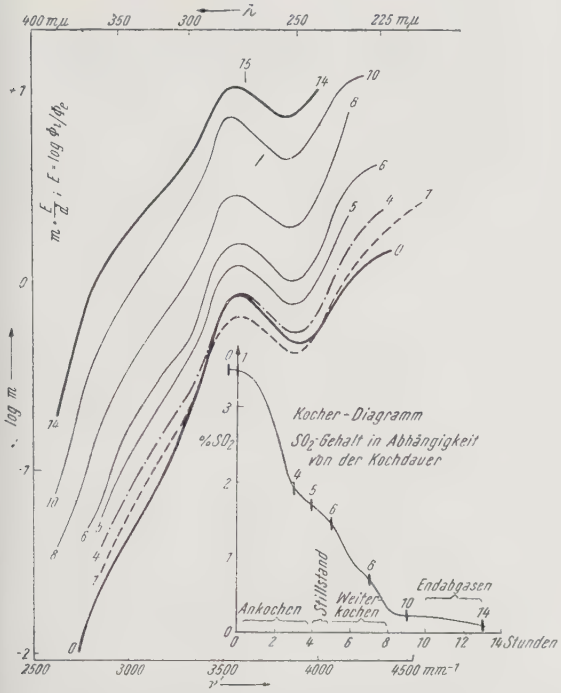


Abb. 6. UV-Absorptionskurven der (Zellstoff-)Kocherflüssigkeit zu verschiedenen Zeiten des Sulfitaufschlusses von Fichte. Kurve 0: reine technische Calciumbisulfitlösung ($SO_2 = 3{,}46\%$ $CaO = 0{,}93\%$); Kurve 1—14: Einige der 14 vermessenen Proben, die stündlich dem Kocher entnommen wurden. Zeitpunkt der Probenentnahme und zugehöriger SO_2-Gehalt ist aus dem rechts unten eingezeichneten Kocherdiagramm zu entnehmen; 15: Lage des Absorptionsmaximum von reinem SO_2 in Wasser (vgl. Abb. 15)

Fichten- wie auch Buchenablaugen hinsichtlich Absorptionshöhe (bei 3600 mm^{-1}) und Kurvenverlauf annähernd identische Absorptionskurven (vgl. Abb. 5). (Über spektrophotometrische Ligninbestimmung in Zellstoffen siehe Bethge und Mitarb. (31)).

Das Absorptionsspektrum der Zellulose

Besonders aufschlußreich hinsichtlich der Frage nach den zwischenmolekularen Kräften in der Zellulosemizelle ist das UR-Absorptionsspektrum, welches z. B. eingehend von Bernal, Sherman, Ellis, Nikitin und Brown (32) studiert wurde.

Genau wie beispielsweise Alkohole und Phenol über Wasserstoffbrücken zu Kettenmolekülen zu assoziieren neigen (33), zeigen auch Polyalkohole respektive Polysaccharide das Bestreben, H-Bindungen auszubilden. Diese H-Brücken sind für den festen Zusammenhalt der meisten faserbildenden Hochpolymeren (Zellulose, Seide, Proteine, Polyamide) ausschlaggebend, wodurch das Interesse an dieser Bindung gerechtfertigt erscheint. Gerade bei der Zellulose haben wir es mit starken zwischenmolekularen Kräften zu tun (Mark). Auch die Adsorption von Wasserdampf scheint über H-Brücken zu erfolgen (Babbit) (34) (jedoch ist die Zellulose-Zellulosebindung stärker als die Zellulose-Wasserbindung).

Mit einer Bindungsenergie von 3 bis 8 kcal pro Bindung stehen diese Bindungskräfte (Austauschenergien) zwischen den van der Waalsschen Kräften und den Hauptvalenzbindungen.

An α-d-Glucose konnten mittels der Fouriersynthese McDonald und Beevers (35) zeigen, daß alle OH-Gruppen des sesselförmigen Pyranoserings an Wasserstoffbrücken beteiligt sind (Abb. 7). Ähnliche Verhältnisse dürfen wir auch für den

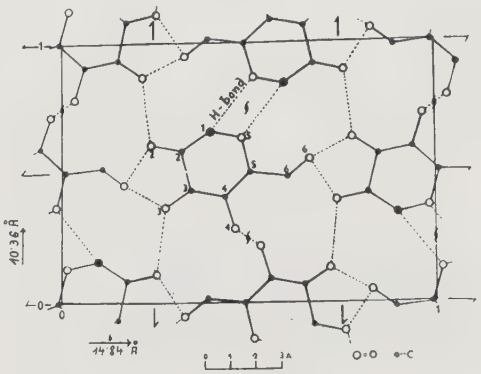


Abb. 7. Projektion der Glucosestruktur (Fourierdiagramm) längs der *c*-Achse nach McDonald und Beevers (Wasserstoffbrücken gestrichelt eingezeichnet)

Zellulosebaustein, der Zellobiose (β-Glucosid der β-Glucose) und schließlich für die Zellulose selbst erwarten. So sollen in Anlehnung an Bernal und Megaw sowie Sherman auf Grund der mathematischen Untersuchung der Strukturmodelle intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen dem Hydroxyl O^3 und dem (folgenden) Ringsauerstoff sowie zwischen O^6 und dem β-glucosidischen Brückensauerstoff möglich sein. Dadurch käme es zur Ausbildung zusätzlicher Ringsysteme, die die Beweglichkeit um die β-glucosidische Bindung hemmen können (Abb. 8a). Solche Chelate werden an der Eiweißfaltung sicher maßgeblich beteiligt sein; ob eine Chelatbildung für die Zellulose in Frage kommt, erscheint uns fraglich. Im Faserverband kommt es zu den wichtigen intermolekularen H-Brücken; solche werden zwischen den Hydroxylen 6 der einen und 2 bzw. 3 der Nachbarkette in der a-b-Ebene angenommen (Abb. 8b).

Diesem Umstand in Verein mit dem hohen Molekulargewicht und der Steifheit der Molekülketten verdankt die Zellulose ihre Unlöslichkeit in Wasser und ihren über der

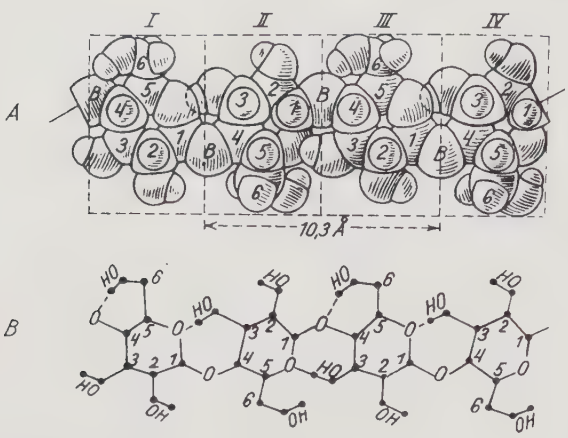


Abb. 8a.
A) Stuartmodell einer Zellulosekette nach P. H. Hermans
B) Die Veranschaulichung von intramolekularen Wasserstoffbrücken nach Bernal, Megaw und Sherman (nach P. H. Hermans in H. R. Kruyt „Colloid Science" Bd. 2, S. 612, Amsterdam 1949)

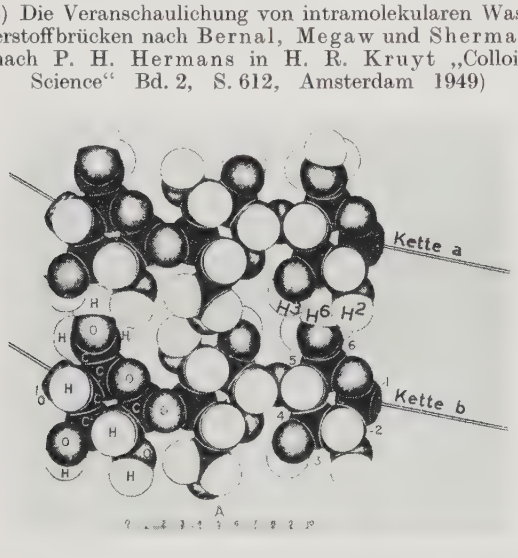


Abb. 8b. Gegenseitige Lage zweier Celluloseketten (a und b) im Elementarkörper und seitlicher Zusammenhalt durch Wasserstoffbrücken (—OH^6 mit —OH^2 bzw. —OH^3) (Kalottenmodell)

Zersetzungstemperatur liegenden Schmelzpunkt. (Außer der Tendenz zur H-Brückenbildung besteht für die OH-Gruppen noch eine Neigung zur Oxoniumionbildung mit Protonen und Kationen, wie Li^+ und Zn^{++}. Lediglich Kationen solcher Salze können mit den Protonen in Konkurrenz treten, die außerordentlich löslich sind.

Die Anordnung der H-Brücken wurde kürzlich auch noch ausführlich von Schiebold (36) diskutiert (vgl. die Abb. 2 in der Kolloid-Z. *120*, 55 (1951) sowie H. Staude, Phys. chem. Taschenbuch, S. 736, Leipzig 1945).

Ähnliche Verhältnisse, wie oben dargestellt, gelten offenbar auch für die Hydratzellulose (merzerisierte Zellulose II), wenngleich hier nicht mehr die maximale H-Bindung erreicht wird. In der feuchten Faser sind die H-Brücken zwischen den Zelluloseketten durch Hydratisierung weitgehendst gesprengt, so daß in solchen hydratisierten „Inklusionszellulosen" die nun freien Hydroxylgruppen im Gegensatz zur trockenen Faser z. B. leicht der Acetylierung zugänglich sind (37).

Die Aussagen von Ellis und Bath wie auch von Nikitin stimmen darin überein, daß praktisch alle OH-Gruppen der Zellulose I an H-Bindungen teilnehmen (32). Während erstere aus ihren Experimenten herauslesen, daß anscheinend die Länge und Winkelung der H-Brücken zwischen benachbarten Hauptvalenzketten verschieden ist, kann Nikitin zeigen, daß die 1,44- bzw. 1,45μ-Bande, die bei Ramie und Linters nur sehr schwach ist, nach der Merzerisation an Intensität zunimmt, d. h., daß die Zahl der H-Brücken beim Übergang zur Zellulose II abnimmt. Analoge Ergebnisse erhielt Brown (32) in der 3μ-Region. Native Zellulose zeigt 3 OH-Maxima bei 3245, 3274 und 3350 cm^{-1}, während die OH-Banden der Zellulose II verwaschen, im Schwerpunkt verschoben sind und mit dem Wassergehalt sich ändern (vgl. Abb. 9).

Technisch können UR-Untersuchungen zur Kontrolle der Einheitlichkeit der Substitution und zur Bestimmung von Hydroxyl- (Brown) und Carboxylgruppen (38) herangezogen werden. (Möglicherweise können auch Aussagen über die Kristallinität gemacht werden, ähnlich wie bei Gummi [Sutherland]).

Das UV-Spektrum vermag im Gegensatz dazu über H-Bindungen im allgemeinen wenig auszusagen, es sei denn,

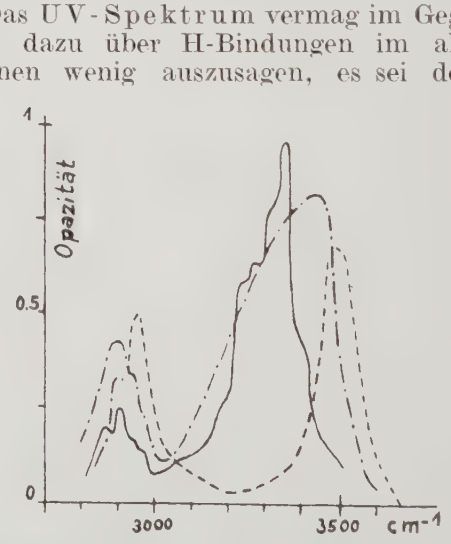


Abb. 9. UR-Absorption von Zellulose in der 3-μ-Region nach Brown, Holiday und Trotter. ——— Zellulose I (Valonia ventricosa); -.-.-.-.- Zellulose II; ---- Zellulose-Sekundäracetat

daß es zur Fixierung und Verstärkung einer tautomeren, chromophoren Grenzform (z. B. Peptenolabsorption [Schauenstein]) oder zur Fixierung chromophorer Gruppen an Ringsystemen u. dgl. kommt (Feinstruktur! [Merkel und Wiegand]). Auch eine Beeinflussung von Absorptionsbanden kann auftreten, wie z. B. an der Essigsäure (Erniedrigung der Absorption und Verschiebung zu kürzeren Wellen) und Phenolen gezeigt werden konnte (39).

Bei der Zellulose wird man — wie wir sehen werden — sich zwar mit der mehr qualitativen Feststellung einer offenbar reellen Selektivabsorption begnügen müssen, jedoch kommt einem solchen Ergebnis — wie bereits hingewiesen — unter anderem eine Bedeutung für die Frage der direkten Lichtschädigung (Photolyse) zu.

Für die Photolyse muß nach den bisherigen Ergebnissen eine Energie von etwa 84 bis 90 kcal/Mol (40) zugeführt werden (Egerton), das entspricht nach Mark (41) und Steurer (42) der Spaltungsenergie der —C—O—C-Bindung, der schwächsten Stelle zwischen zwei Glucoseringen.

Egerton (43) gibt als Grenze der Wellenlänge, oberhalb der ein Einfluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit merkbar wird, in Übereinstimmung mit Launer und Wilson, bei Hydratzellulosefasern 3400 Å (= 2940 mm^{-1} bzw. 84 kcal/Mol) an, nachdem schon vorher Steurer (42) im Hessschen Institut gezeigt hatte, daß bei gelöster Methylzellulose die entsprechende Grenze bei einer Wellenlänge von ~ 3130 Å (= ~ 3200 mm^{-1} bzw. 91 kcal/Mol) liegt, und betont hatte, daß eine Sprengung der Hauptvalenzen wahrscheinlich an der β-glucosidischen Bindung erfolge und diese Verhältnisse durchaus auf die Zellulose übertragbar sind. Tichenor gibt für die photolytische Zersetzung von Zelluloseacetatbutyrat die Grenze mit 3500 Å an.

In diesem kurzwelligen Gebiet (~ 2537 Å) ergeben sich auch überraschend einfache mathematische Beziehungen zwischen der Geschwindigkeit der Festigkeitsabnahme und der Minderung des DP-Grades der Zellulose (Sippel).

Wenn es sich hier offenbar um einen unmittelbaren photochemischen Prozeß handelt, so muß eine Absorption von Lichtquanten vorausgehen. Lichtquanten dieser Energie entspricht Licht einer Wellenzahl von ($E/2$, $858 \cdot 10^{-2}$) > 3000 mm^{-1}. Es ist daher zu erwarten, daß über 3000 mm^{-1} die Zellulose selektiv zu absorbieren beginnt. Einen Beweis dafür liefert offenbar auch die von Sippel festgestellte Quantenausbeute von $Q \sim 1$ im Gebiet von ~ 3900 mm^{-1} (im Gebiet < 3000 mm^{-1} ist die Quantenausbeute um Größenordnungen kleiner [$Q \sim 10^{-4}$]).

Auf Grund von Analogieschlüssen wäre ein solches Verhalten auch theoretisch zu erwarten, da z. B. schon die Alkohole über 4000 mm^{-1} sehr schwach absorbieren und bei den Polyalkoholen und den Zukkern die Absorption gegen Rot rückt. Auch Rassow und Aehnelt (5) vermuten eine Eigenabsorption der Zellulose, die sie jedoch in $ZnCl_2$—HCl-Lösungen nicht vermessen konnten, da die Zellulose rasch unter Bildung carbonylhaltiger Zersetzungsprodukte zerstört wurde. Die schwache Alkoholinflexion konnte schon Henri (44) nachweisen, und Mohler zeigt in seinem Buch (11) die Absorptionszunahme mit steigender Kettenlänge, die bei Butanol zu einem bereits erkennbaren Maximum bei ~ 4350 mm^{-1} führt. In letzter Zeit sind noch Messungen im fernen UV von Platt, Rusoff und Klevens (45) sowie von Anslow (46) bekanntgeworden (Abb. 10a).

Ein Vergleich der Absorptionskurven zeigt jedoch große Diskrepanzen, die weder durch Kettenlänge noch durch die Unterschiede in der Natur der OH-Gruppen (primär oder sekundär) erklärbar sind. In diesem Zusammenhang sind die Diskussionsbemerkungen von Holiday und Ketelaar (47) aufschlußreich. In beiden wird auf den Umstand hingewiesen, daß Messungen von Absorptionen, die unter $\log \varepsilon = 0$ liegen, insbesondere die kleiner als — 1 sind, außerordentlich heikel und unsicher werden, sowohl was die Genauigkeit der Methode anlangt (bei $\log \varepsilon = -3$ werden durch eine 1-molare Lösung bei einer Schichtdicke von 10 cm immerhin erst 2,5% des eintretenden Lichtes absorbiert; Aldehyde und Ketone können unter den gleichen Aufnahmebedingungen bereits bei einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-5}$ bzw. $7 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter denselben Effekt hervorrufen), als auch hinsichtlich möglicher Verunreinigungen, die schon in Konzentrationen an oder jenseits der Grenze einer chemischen Erfaßbarkeit ähnliche Effekte hervorrufen können. So konnte auch Holiday n-Butylalkohol durch wiederholte Destillation über Pottasche und Ketelaar durch Behandlung mit Raney-Nickel mit einer viel geringeren Absorption erhalten. Andererseits deutet die Lage der Inflexion selbst nicht auf eine Verunreinigung durch Aldehyde, Ketone oder Ester hin.

Wenn wir auch den wiedergegebenen Kurven daher mit besonderer Vorsicht begegnen wollen, so scheint es doch nach allem wahrscheinlich, daß die alkoholische Hydroxylgruppe letzten Endes schwach chromophor wirkt. Bei mehrwertigen Alkoholen wird — offenbar durch Verstärkung des Effektes — die Absorption deutlicher

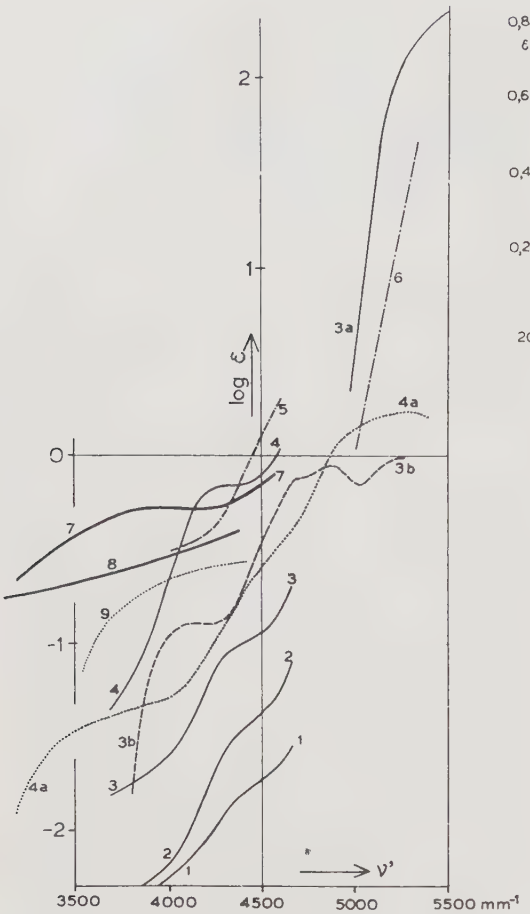


Abb. 10a

Kurve 1: Methanol, 2: Äthanol, 3: Propanol } nach Mohler (11) (vgl. auch Fußnote 44)
3a: Propanol nach Platt und Mitarb. (45)
3b: Isopropanol nach Anslow (46)
4: Butanol nach Mohler
4a: Isobutanol nach Anslow
5: Pentaerythrit in Wasser
6: Glyzerin nach Sjöberg
7: Zellobiose in Wasser
8: Glucose nach Gabrielski und Marchlewski (50)
9: Pentamethylglucose nach Steurer (42)

und nach Rot verschoben. Mannit, Dulcit und Pentaerythrit z. B. ähneln bereits in der Absorption der Glucose (vgl. Abb. 10a und b); letztere kommt wahrscheinlich wohl zum Teil durch die OH-Gruppen, analog den Alkoholen, zusätzlich bzw. verstärkt durch den Einfluß der Cycloacetalbindung (siehe weiter unten) zustande.

Das Fehlen einer Selektivabsorption an der Glucose zeigt nach Bandow, daß freie Aldehyd- und Ketogruppen nicht nachweisbar sind und diese auch zur Absorption nicht beitragen (Pestemer vertritt allerdings die Meinung, daß die „Rest-Absorption" doch im wesentlichen auf Aldehyd- und Ketogruppen zurückzu-

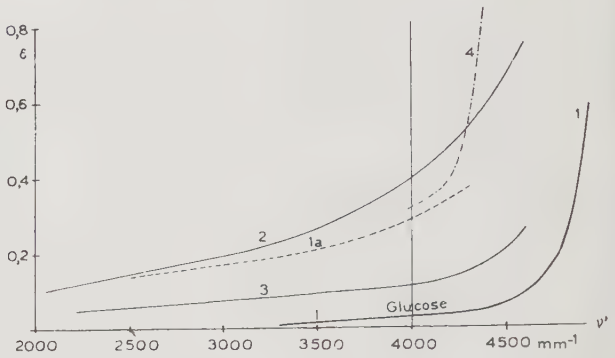


Abb. 10b

Kurve 1: Glucose in Wasser nach Henry und Schou (48)
1a: dtto. nach Gabrielski und Marchlewski (50)
2: Mannit, 3: Dulcit } nach Kwiecinski und Marchlewski (57)
4: Pentaerythrit in Wasser

führen ist). Erst durch Säuren oder Laugen kommen C=O-Chromophore offenbar zur Auswirkung; bei intensiverer Einwirkung entstehen im ersten Falle Methylfurfurol, Oxymethylfurfurol, Laevulinsäure und polyfuranartige Körper (vgl. Vogel. (47a)) und schließlich Huminstoffe, im zweiten erfolgt vermutlich ein Abbau über C_3-Ketten zu Methylglyoxal (Bandow).

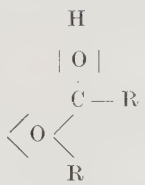
Ohne auf eine Diskussion der Glucoseabsorption weiter eingehen zu wollen, sei der experimentelle Befund festgehalten, daß auch Glucose im mittleren Quarz-UV eine sehr schwache uncharakteristische Absorption besitzt. Allerdings gilt auch hier das bei den Alkoholen Gesagte: Messungen verschiedener Autoren zeigen erhebliche Diskrepanzen; insbesondere zeigten Henry und Schou (48) an einem Glucosepräparat des US-Bureau of Standards, daß praktisch nur im ferneren UV eine schwache Absorption besteht (Abb. 10b, Kurve 1).

Als weiteres Modell haben wir Zellobiose untersucht (49), die bereits zwischen 3700 und 4000 mm^{-1} die Andeutung eines Maximums (Abb. 10a, Kurve 7) zeigt. Obwohl nach wiederholtem, vorsichtigen Umkristallisieren die Absorption nahezu unverändert geblieben ist, wollen wir nicht unbedingt an dem Ausmaß dieser Inflexion festhalten, und zwar, weil wir einerseits die Schwierigkeiten der Reinigung von der Glucose her kennen, andererseits, weil wir bei der Kristallisation Aceton zusetzen müssen. (Es erübrigt sich wohl die Bemerkung, daß alle Lösungsmittel optisch reinst waren und das Aceton-Wassergemisch mit reinstem Äther verdrängt wurde; ferner, daß eine Temperatur von ca. 40° C nie überschritten und das Präparat im Vakuum

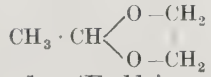
getrocknet und aufbewahrt wurde. Das Acetonmaximum liegt übrigens schon bei ~ 3660 mm^{-1}). Ein ähnliches schwaches Maximum wurde auch an einer anderen Glucosido-Glucose, nämlich der Maltose von Gabrielski und Marchlewski (50) beobachtet (allerdings nicht bei der Galactosido-Glucose, dem Milchzucker).

Wenngleich die bisher besprochenen Modelle die Annahme einer Absorption der Zellulose bzw. ihrer monomeren Bausteine zu bestätigen scheinen, so wohnt den daraus ableitbaren Schlußfolgerungen gemäß obigen Ausführungen doch noch keine große Überzeugungskraft inne, und auch das Zustandekommen einer ausgeprägteren Selektivabsorption (erkennbares Maximum), welche wir an Zellobiose und einigen noch zu besprechenden Zellulosederivaten beobachteten, findet keine befriedigende Interpretation.

In früheren Arbeiten nahmen wir nun an, daß speziell die Atomanordnung R—O—C—O— hier chromophor wirkt. Eine Stütze unserer Ansicht scheint vor allem die Untersuchung von Mohler und Sorge (51) an α-Oxyäthyläthyläther zu sein. Der α-Oxyäther absorbiert zum Unterschied vom β-Oxyäther schon im mittleren Quarz-UV selektiv (3400 mm^{-1}, 4650 mm^{-1}) (Abb. 11, Kurve 1), und die Absorption wird von Mohler auf eine schwache Resonanz der freien Elektronenpaare der beiden O-Atome am selben C-Atom zurückgeführt:



da die reine C—O—C-Bindung (Ätherbindung) erst > 5000 mm^{-1} absorbiert. Daß 2 O-Atome am selben C-Atom einen bathochromen Effekt hervorrufen, konnten wir auch an Chloralhydrat (Abb. 11, Kurve 2) zeigen (Glycerinaldehyddimethylacetal, ein wichtiger Modellkörper, ist leider im UV noch nicht untersucht worden). Überdies ist in jüngster Zeit am hiesigen Institut noch Glycolacetal



untersucht worden (Felbinger). Auch hier scheint eine Absorption im mittleren Quarz-UV zu bestehen (vgl. Abb. 11), die offenbar durch Resonanzeffekte in der Ringebene Feinstruktur zeigt.

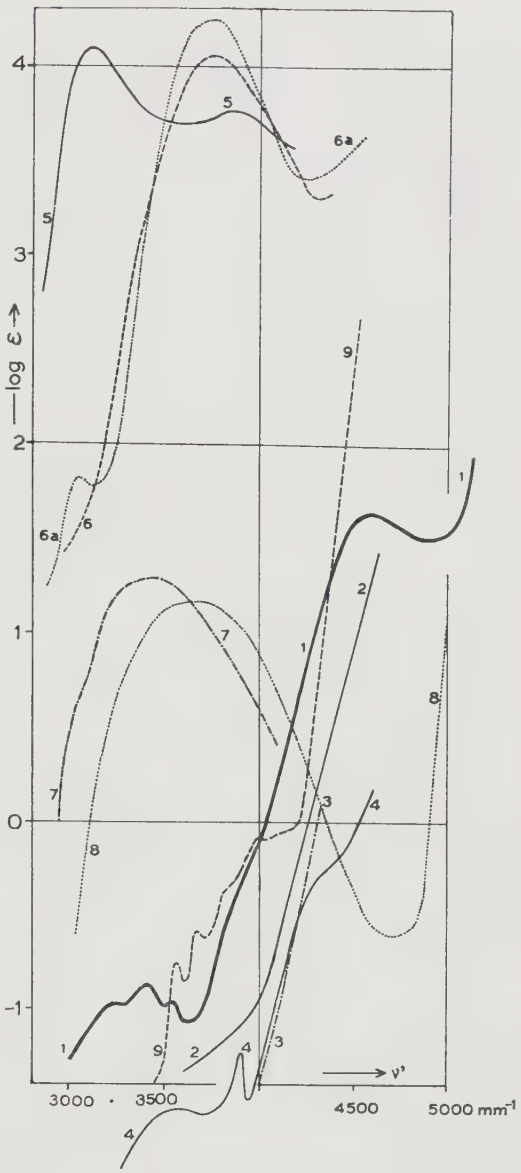


Abb. 11

Kurve 1: α-Oxyäthyläthyläther nach Mohler (51)
2: Chloralhydrat in Wasser- / Alkohol } nach Lang u. Treiber
3: Chloroform } (unveröff.)
4: Glycolacetal nach Felbinger (unveröff.)
5: Glucuronsäure in H_2SO_4 nach Bandow (61)
6: Furfurol in Alkohol nach Bandow
6a: Furfurol nach Schou und Abildgaard
7: Butyraldehyd in Hexan nach Herold
8: Aceton
9: Furan in Hexan nach Menzel

Nehmen wir nun die Absorptionskurve der Zellobiose als reell an, so kann offenbar die stärkere und ausgeprägtere Absorption hier durch ähnliche Koppelungseffekte der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs erklärt werden. Mithin würden aber am Zu-

standekommen einer allfälligen Zelluloseabsorption die Elektronen des Ringsauerstoffs und speziell der β-glucosidischen Bindung mitbeteiligt sein, und die Aufnahme der Photonenenergie würde entweder am Ringsauerstoff oder direkt an der β-glucosidischen Bindung erfolgen, die photolytisch gespaltet wird.

UV-Untersuchungen an Zellulose selbst, die nun über die Realität des vermuteten Effektes Aufschluß geben müßten, sind aber offenbar nicht am intakten Material durchzuführen und daher voll schlüssig, so daß wir auch hier gezwungen sind, zunächst weitere Modellkörper zu untersuchen. Als solche studierten wir (49) wasserlösliches Dextran — ein im wesentlichen lineares Polysaccharid, bestehend aus Glucosebausteinen in vorwiegend 1,6-glucosidischer Bindung —, lösliche Stärke (Amylose) und Trimethylzellulose.

In allen Fällen wurde im fraglichen Gebiet über $\sim 3600\ mm^{-1}$ eine schwache Absorption beobachtet (Abb. 12) (auch Steurer (42) findet an Methylzellulose nur im Gebiet der Eigenabsorption des Modellkörpers — Pentamethylglucose (Abb. 10a, Kurve 9) — einen stärkeren selektiven Extinktionsanstieg. Daß jedoch in der Form gegenüber unserer Kurve sowie der einer jüngst von uns vermessenen Tylose (Typ SL) eine Diskrepanz besteht, dürfte durch Reinheitsunterschiede erklärbar sein. Kuhn (52) stellte fest, daß Methylzellulose häufig

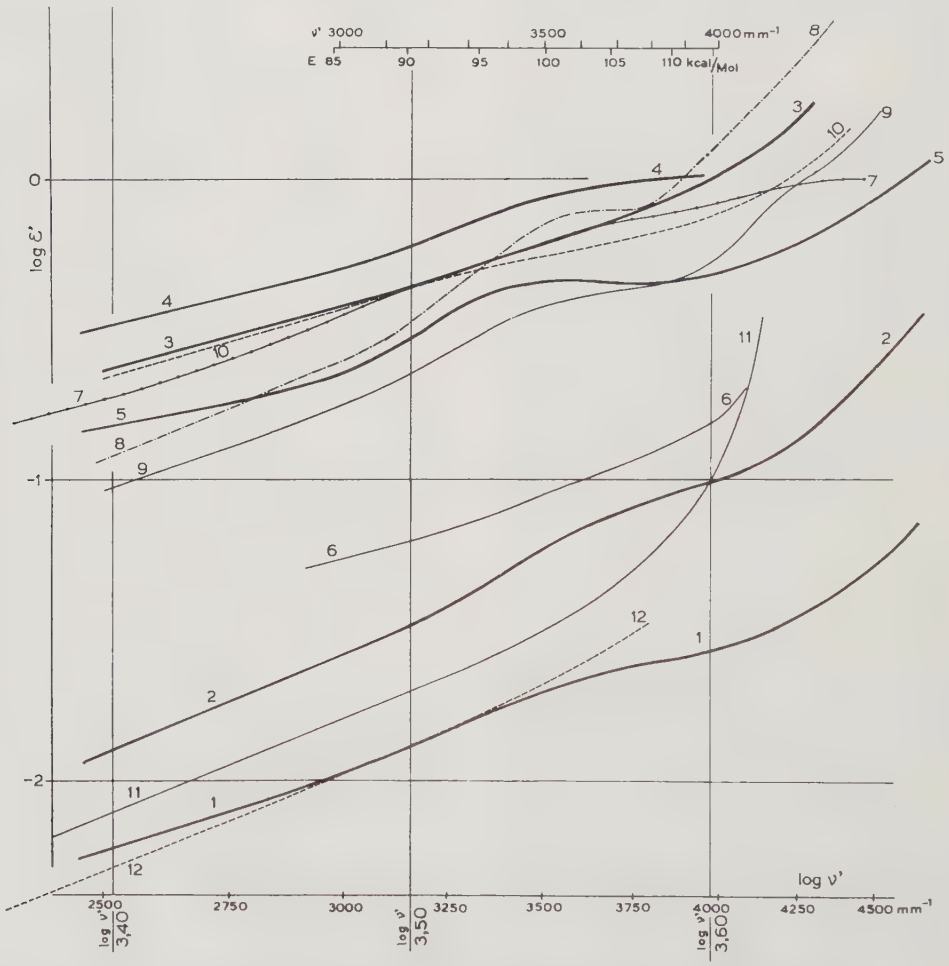


Abb. 12. Absorptionskurven im doppelt logarithmischen Koordinatensystem

Kurve 1: Dextran in Wasser
2: Stärke (Amylose) in Wasser
3: Zellophanfolien in 0,02 n LiOH
4: α-Zellulose in LiBr
5: α-Zellulose in 10,5 m H_2SO_4
6: Trimethylzellulose in Chloroform-Alkohol
7: Tylose SL in Wasser
8: Xylan in LiBr
9: Polyfibron (Carboxymethylzellulose) in Wasser
10: Tylose KN (Carboxymethylzellulose) in Wasser
11: Acetylzellulose in Dioxan
12: Triacetylzellulose in Äthanol-Chloroform

durch den Herstellungsprozeß Carboxylgruppen enthält).

Wir dürfen natürlich eingedenk unserer Modellversuche zur Tyndallabsorption (S. 45) nicht vergessen, daß die Selektivabsorption durch die starke Tyndallstreuung sehr verflacht ist und die Effekte daher kaum nennenswert über der Fehlergrenze liegen (vgl. Abb. 4). Der Versuch einer „Tyndallkorrektur" am Dextran führt zu einer Konsumptivabsorption, die in der Größenordnung der Zellobiose liegt; der Wert für Stärke stimmt damit gut überein, während Zellophan offenbar ein wenig stärker absorbiert.

Was nun schließlich die Zellulose selbst betrifft, so steht hier zur Messung einerseits Zellophan zur Verfügung, andererseits hochgereinigter α-Zellstoff, der durch LiBr, $ZnCl_2$ oder H_2SO_4 (10,5 m) in Lösung gebracht werden kann (Abb. 12). Zellophan würde sich optisch nach entsprechender Reinigung für die Untersuchung gut eignen, jedoch darf nicht die Tatsache übersehen werden, daß Zellophan gegenüber der α-Zellulose einen viel höheren Carboxylgruppengehalt aufweist. (Auch fragt es sich, ob sich Zellophan, nach dem Viskoseprozeß hergestellt, völlig entschwefeln und von der Bläue befreien läßt). Um den Einfluß der Carboxylgruppen abzuschwächen, wurden von uns Zellophanfolien in 0,02 n LiOH-Lösung aufgenommen (49), da bekanntlich die Alkalisalze der Carbonsäuren schwächer und im ferneren UV absorbieren als die betreffenden Säuren. (Trockene Zellophanfolien zeigen auch noch weitere sehr schwache Absorptionsstellen im näheren UV, die offenbar den Verunreinigungen zuzuschreiben sind.)

In Übereinstimmung mit den Aussagen von Oguri bzw. Kuijirai (5) an Zellulose finden auch wir > 3400 mm^{-1} Abweichungen vom Verlauf der reinen Tyndallabsorption, die auf eine Selektivabsorption hinweisen.

Auch Zellulose in Lithiumbromid gelöst ergibt qualitativ dasselbe Bild. Die Lösung (bei höherer Temperatur) erfolgt ähnlich wie bei Seide und Wolle durch die Aufhebung der Wasserstoffbrücken und unter Ausbildung komplexer Gruppen —COH....Li^+. Auch hier können wir die Absorption der Zellulose sehr wahrscheinlich nicht unbeeinflußt beobachten, da konzentrierte Salzlösungen durch ihre hydrolytischen Einflüsse abbauend wirken und Zellulose partiell in „Hydrozellulose" überführen. Ähnliches gilt für die Lösungen in 10,5 m Schwefelsäure bei sehr tiefen Temperaturen (Abb. 12). Messungen in Phosphorsäure, die vor allem keine Furfurolbildung befürchten läßt (Bandow), sind noch ausstehend. (In $ZnCl_2$ [Floriantschitsch], die die Zellulose merklich verändert, tritt eine deutlichere Bande bei ~ 3860 mm^{-1} auf.)*)

Aus allen untersuchten Beispielen darf wohl der Schluß gezogen werden, daß Zellulose bereits > 3400 mm^{-1} sehr schwach selektiv zu absorbieren beginnt und dieser Absorptionsbereich für die Photolyse von ausschlaggebender Bedeutung ist. Es ist anzunehmen, daß am Zustandekommen der Absorption die Elektronen der β-glucosidischen Bindung mitbeteiligt sind und daß daher an diesen Stellen die Photolyse einsetzt. Jedoch ist nicht vollkommen ausgeschlossen, daß die beobachtete Absorption ganz oder teilweise von Fremdgruppen, den Endgruppen oder Begleitstoffen herrührt (z. B. Carboxylgruppen (53) oder anoxydierten Glucoseresten (Fehlerstellen) im Makromolekül, die nach Staudinger und Eder in einer Dienolform vorliegen sollen und gegen Oxydation natürlich empfindlich sind). Bei technischen Zellstoffen und Regeneratfasern wird unter allen Umständen diese Tatsache noch mitzuberücksichtigen sein (z. B. erzeugt Hypochlorit auf Reyon CHO-, CO- und COOH-funktionelle Gruppen (54)), wobei zu erwägen ist, ob die über chromophore Fremdgruppen der Zellulose bzw. über die an Zellulose absorbierten Verunreinigungen, Oxydationsstellen etc. aufgenommene Energie nicht auch an festigkeitsverminderte Stellen der Molekülkette weitergeleitet werden kann. Die Möglichkeit einer Energiefortleitung in Makromolekülen ist ja wiederholt aufgezeigt worden (55) und wurde auch für die Zellulose als im Bereich der Wahrscheinlichkeit liegend erklärt (56).

Die UV-Absorption von β- und γ-Zellulose

Bekanntlich wird der gesamte Kohlehydratanteil des Holzes (Zellulose einschließlich der gesamten Hemi-

*) In der Zwischenzeit wurde von Floriantschitsch α-Zellulose in Phosphorsäure untersucht. Bis zur Durchlässigkeitsgrenze unseres Präparats, d. i. etwa 3500 mm^{-1} wurde keine Selektivabsorption beobachtet.

Ferner wurden uns Meßergebnisse von Champetier und Marton (52a) bekannt, die die Reflexionsspektra von nativer, mercerisierter und regenerierter Cellulose untersuchten. Auch hier wird vor dem Einsetzen einer stärkeren Absorption (ab ~ 4170 mm^{-1}) eine sehr schwache Absorption mit dem Schwerpunkt bei ~ 3850 mm^{-1} beobachtet.

zellulose[Holzpolyosen]) als Holzzellulose oder Skelettsubstanz bezeichnet. Während der Chemiker unter Zellulose nun praktisch nur höhere Linearpolymerisate von (monomeren) anhydrischen Glucoseresten versteht, bezieht der Techniker in den Begriff der Zellulose („Cross und Bevanzellulose") auch noch gewisse Hemizellulosen und zwar „zellulosige Kohlehydrate" ein und differenziert nun gemäß Cross und Bevan nach dem Verhalten gegenüber Lauge. Ähnlich wie in der biochemischen Pflanzenuntersuchung der Hemizellulose unterscheidet man in der Technik zwischen einer laugelöslichen und durch Essigsäure präzipitierbaren β- und einer durch Säuren nicht fällbaren γ-Zellulose. α-Zellulose stellt die alkaliresistente, sehr hoch molekulare (DP $>$ 200) und praktisch reine Zellulose dar.

Da kalte Natronlauge zwischen 10 und 18 Gewichtsprozenten NaOH sowohl ein Lösemittel für nichtzellulosige und zelluloseartige Kohlehydrate als auch für Zellulose mit niederem Polymgrad ist, scheint es verständlich, daß die genannten Fraktionen — bzw. die sogenannte Hemizellulose — keine definierten chemischen Substanzen darstellen und auch definierte Strukturtypen nicht ohne weiteres charakterisierbar sind.

Moderne chemische Untersuchungen konnten auch zeigen, daß vielfach die rohe Hemizellulose in mehrere Fraktionen, differenziert durch Löslichkeit und Hydrolyseprodukte, zerlegbar ist, und daß viele dieser Fraktionen Uronsäuren enthalten, und zwar als dominierenden Faktor.

Physikalisch-chemische Differenzierungen ergeben sich z. B. bereits bei dem Versuch einer Molekulargewichtsbestimmung. Staudinger und Jurisch fanden für β-Zellulose DP-Werte von 10 bis 150 und für γ-Zellulose $<$ 10. γ-Zellulose ist demnach ein Oligosaccharid.

Ein wichtiger Beitrag zur physikalischen Charakterisierung von α-, β- und γ-Zellulose ist kürzlich von Rånby (58) geliefert worden. Elektronenmikroskopische Untersuchungen von α-, β- und γ-Zellulose aus gebleichtem, technischen Nadelholzzellstoff haben gezeigt, daß die α-Zellulose aus etwa 80 Å breiten Micellsträngen aufgebaut ist. β-Zellulose zeigt kurze Strangfragmente und kleine Partikeln, γ-Zellulose so gut wie keine Struktur. Die Interpretation der Bilder geht dahin, daß β-Zellulose im wesentlichen desorganisierte und depolymerisierte Zellulose ist. Die hochpolymere, geordnete α-Zellulose scheint eine „reine Phase" mit einer definierbaren Grenze gegen die anderen Kohlehydrate zu sein.

Die Untersuchung der Röntgeninterferenzen ergab, daß α- und β-Zellulose identische Gitter, und zwar — infolge der Präparationsmethode (Standardmethode CCA 7) — das der (merzerisierten) Zellulose II besitzen, während die beiden γ-Fraktionen mehr oder minder deutlich davon abweichen und neue unbekannte Interferenzen zeigen. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von uns gemacht (es sei auf die Wiedergabe der Aufnahmen in unserer vorläufigen Mitteilung (59) verwiesen). Wir können schon in dieser Tatsache einen Hinweis dafür erblicken, daß die γ-Zellulose ein chemisch sehr stark differenziertes Oligosaccharid ist, für das die Bezeichnung „Zellulose" nicht mehr zutrifft.

Das UV-Spektrum gereinigter β-Zellulose zeigt eine deutliche Absorption bei $\sim$ 3580 mm^{-1} (Abb. 13a), ein Gebiet, in welchem auch Aldehyde, Ketone, Furfurol, Oxymethylfurfurol und schließlich auch Ligninsubstanzen absorbieren (vgl. Abb. 11 und 14). Solche können nach Normann mit Hemizellulose assoziiert sein. Daß sich Carbonylverbindungen beim Löseprozeß in konzentrierter heißer Lithiumbromidlösung bilden (z. B. durch Wasserabspaltung, speziell aus Xylose und anderen Pentosanen), ist sehr wahrscheinlich, und auch die Anwesenheit zellulosefremder Begleitstoffe ist nicht vollständig auszuschließen. Trotzdem glauben wir, daß die Absorption wenigstens zum Teil der β-Zellulose selbst zuzuschreiben ist, die somit keineswegs nur eine stark depolymerisierte und amorphe Zellulose darstellt, sondern eine mehr oder minder heterogene Fraktion, die bereits teilweisen chemischen Veränderungen unterworfen ist.

Die γ-Zellulose zeigt ein anderes Absorptionsverhalten; die Absorptionskurve weist zwei Maxima (Abb. 13a) auf, die vermutlich im wesentlichen den Glucuron- bzw. den Uronsäuren zukommen. Polyglucuronsäuren kommen nach Schmidt und Vocke wahrscheinlich in allen Phanerogamen und Archegoneaten in den verholzten Membranen vor. So konnten Glucuron- bzw. Galacturonsäuren im Buchenholz und in der Fichtenholzablauge (Häggglund) nachgewiesen werden. Für die Anwesenheit von Uronsäuren spricht auch die qualitative Übereinstimmung des Spektrums mit mehreren Oxyzellulosen, präpariert nach Faber und Tollens (60), die bei geeigneter Oxydation einen relativ hohen Carboxylgruppengehalt aufweisen und nach Tollens und Vignon wahrscheinlich vom Kombinationstyp: Anhydroglucose und Anhydroglucuronsäure sind. Das beobachtete Hauptmaximum liegt bei 3460 mm^{-1}, während Bandow (61) für Glucuronsäure in Wasser — die in diesem Solvens gegenüber Schwefelsäure eine schwächere Absorption zeigt — $\sim$ 3540 mm^{-1} mißt. Daß es sich im letzteren Falle offenbar großteils um Uronsäuren handelt, kann auch nach dem Lösen der Oxyzellulose bei zirka — 15° in starker Schwefelsäure spektrographisch vermutet werden. Die beiden Maxima decken sich streng mit der Messung von Glucuronsäure in Schwefelsäure nach Bandow (61) (Abb. 11). Allerdings sei auch hier darauf hingewiesen, daß beim Lösen in Schwefelsäure unter anderem auch Furfurol gebildet werden kann, im Extremfall Huminstoffe. (Dafür spricht der — unter gleichen Versuchsbedingun-

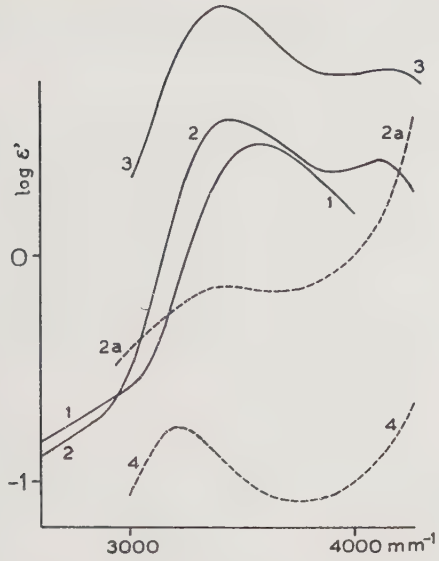


Abb. 13a

Kurve 1: β-Zellulose in LiBr
2: γ-Zellulose in LiBr
2a: γ-Zellulose in 18% NaOH
3: Oxyzellulose (oxydiert mit Bromwasser-Calciumcarbonat nach Faber und Tollens in LiBr
4: Zellobiose in 0,1 n NaOH

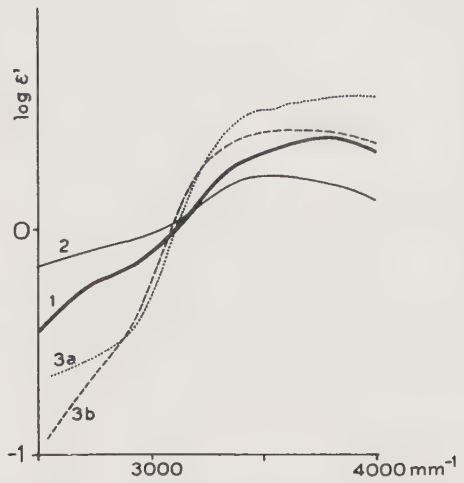


Abb. 13b

Kurve 1: Lichtgeschädigte Glanzzellwolle (durch UV-Bestrahlung) in LiBr
2: Glanzzellwolle (unbelichtet) in LiBr
3a, b: Oxyzellulosen nach Clibbens und Ridge

gen allerdings weniger als $^1/_{10}$ so intensive — ähnliche Absorptionsverlauf einer α-Zellulose in konzentrierter Schwefelsäure sowie Untersuchungen von Bandow an Zuckern, die unter denselben Bedingungen analog ein Hauptmaximum bei 3100 und ein zweites Maximum bei ~ 3880 mm^{-1} zeigen, welche nach Bandow eher mit den beiden Maxima des Furfurols in Schwefelsäure bei 3190 und 3910 mm^{-1} als mit der Glukuronsäure in Zusammenhang gebracht werden sollen).

Wenngleich weder im Falle der β- noch zum Teil im Falle der γ-Zellulose das Absorptionsspektrum befriedigende bzw. tiefere Aufklärung über die Natur der Hemizellulose und ihrer Fremdgruppen bringt, so zeigen die bisherigen Befunde doch, daß beide Substanzen wesentlich intensiver und charakteristischer als Zellulose absorbieren, und daß im besonderen unter dem technischen Begriff „γ-Zellulose" Fraktionen zusammengefaßt werden, die sich von der Zellulose chemisch bereits sehr stark unterscheiden. Im übrigen ist zu hoffen, daß eine Relation zwischen dem Oxydationsgrad — eine weit wichtigere Größe als der heutige technische β- bzw. γ-Wert — dieser „zelluloseähnlichen Kohlehydrate" und ihrer Absorption gefunden wird.

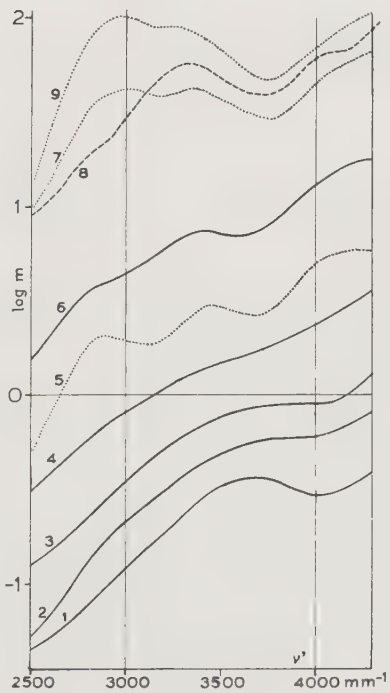


Abb. 14. „α-Filtrate" (Gelblaugen; 18% NaOH) nach Schurz und Treiber von:

Kurve 1: Reinst-α-Zellulose
2: finnischer Edelfichtenzellstoff
3: Buchenreyonzellstoff
4: Rohbaumwolle
5: Fichtenholzspäne
6: ungebleichter Fichtenzellstoff
7: Stroh
8: Klason-Lignin (gesättigte Lösung)
9: Maiskolben

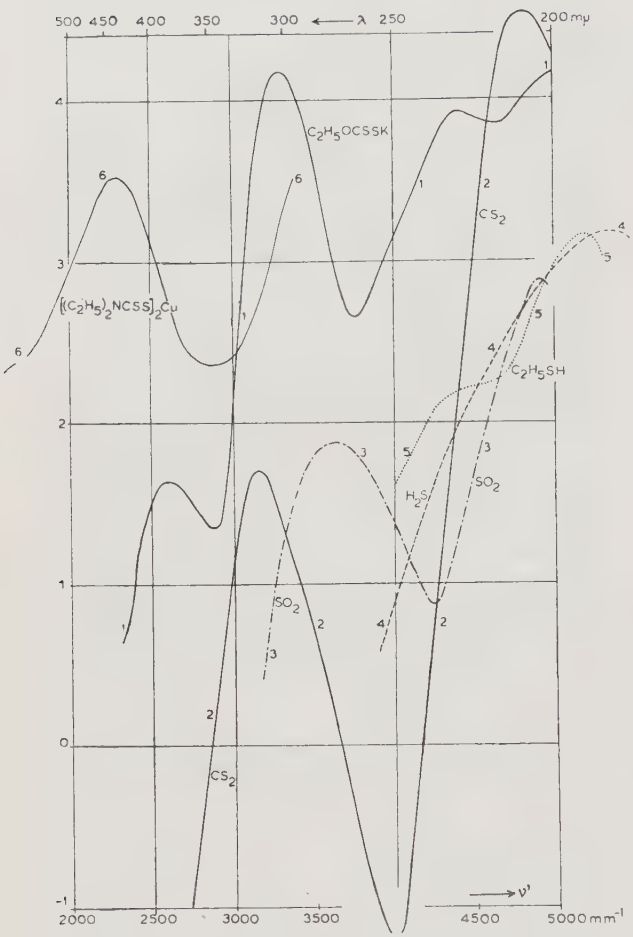


Abb. 15

Kurve 1: Kaliumäthylxanthogenat in Wasser-Alkohol
2: Schwefelkohlenstoff in Heptan (das 1. Maximum besitzt Feinstruktur!)
3: Schwefeldioxyd in Wasser
4: Schwefelwasserstoff in Wasser } nach Ley
5: Äthylmerkaptan } u. Arends
6: Kupferdiäthyldithiocarbamat

Die β- und γ-Fraktionen sind, wie betont keineswegs einheitlicher Natur, und die Komponenten werden hinsichtlich Art und Menge vom Ausgangsmaterial sowie den Aufschluß- und Veredelungsverfahren abhängen (so soll die β-Zellulose sich erst beim Aufschluß bilden (62)), wodurch auch die UV-Absorption gewissen Variationen unterliegen wird. Zu einem übersichtlicheren Bild werden natürlich erst viele Messungen an verschiedenen Ausgangsmaterialien beitragen.

Buchenzellstoff z. B. enthält bekanntlich noch mehr oder minder nennenswerte Mengen Xylan. Wir haben daher auch reinstes Xylan aus Buchenholzspänen isoliert und untersucht. Die Substanz gibt erwartungsgemäß ebenfalls die „Zelluloseabsorption" (Abb. 12); hingegen zeigt das Röntgendiagramm das Vorliegen eines amorphen Gels.

In Hinblick auf Fragen der Lichtschädigung und eines eventuellen Nachweises der öfter diskutierten peroxydischen Zwischen- und Oxydationsprodukte wurde auch eine Glanzviskosefaser 12 Stunden durch UV-Licht einer Quecksilberdampflampe abgebaut und in Lithiumbromid vermessen. Das wenig charakteristische Spektrum (Abb. 13b, Kurve 1) hat Ähnlichkeiten mit jenen von Oxyzellulosen, hergestellt nach Clibbens und Ridge mit Bichromat-Oxalsäure. Auch die oxydischen Abbauprodukte von Zellstoff in Tauchlauge bei intensivem Belüften wurden untersucht. Nähere Aussagen und Schlußfolgerungen sind jedoch zur Zeit noch nicht möglich.

Schließlich interessierte uns in Hinblick auf technische Probleme auch das Absorptionsverhalten der Gelblaugen selbst (Abb. 14). Natürlich dürfen wir uns gerade in diesem Falle keine einfachen Einblicke in offene Probleme erwarten, da Lauge — speziell höherer Konzentration — starke chemische Veränderungen verursachen kann. Glucose und Zellobiose beispielsweise zeigen in Lauge ein deutliches Maximum bei 3220 mm^{-1}. Dieses Maximum geht bei Glucose (Petuely) in zwei neue Maxima über, die mit der Zeit an Intensität zunehmen. Eine Lösung von „Hydrozellulose" in 2 n Natronlauge zeigt nach Marchlewski (63) auch mit der Zeit eine zunehmende Selektivabsorption, die zuerst bei $\sim$ 3210 mm^{-1} merkbar in Erscheinung tritt. Nach 22 Stunden kommt es zur Ausbildung eines deutlichen Maximums bei 3510 mm^{-1}. Ferner wird man in der Tauchlauge Restlignine finden (Maximum bei 3300 bis 3500 mm^{-1} nach Schurz und Treiber), in manchen Fällen auch Kutikularsubstanzen. Kutikularwachse (Absorption bei $\sim$ 3400 mm^{-1}) und schließlich gewisse Oxydationsprodukte aus dem Bleichprozeß (z. B. unterscheidet sich eine Oxyzellulose [durch Einwirkung von Salpetersäure] sehr merklich von ihrer aus Lauge wiederausgefällten alkalilöslichen Fraktion (59). Im [sauren] Filtrat der phänomenologisch ähnlich sich benehmenden „Hydrozellulose" befinden sich dann Stoffe, die bei $\sim$ 3700 mm^{-1} absorbieren [Marchlewski]). Ein solches Substanzgemisch mit praktisch kaum markant absorbierenden Komponenten ergibt offenbar eine nur schwer diskutable Absorptionskurve. Trotzdem lassen sich für die Praxis gewisse Regelmäßigkeiten schon erkennen. Unter gleichen Versuchsbedingungen ist die Absorption einer Preßlauge offenbar umso geringer, je reiner und höher veredelt ein Zellstoff ist (Abb. 14). Eine ähnliche Feststellung hat auch Bartunek (64) vor kurzem gemacht.

Die Absorption der Viskose

Das Absorptionsspektrum der Viskose erwies sich bis jetzt am aufschlußreichsten. Der Grund liegt in der intensiven, charakteristischen Absorptionsbande der Xanthogenatgruppe im mittleren Quarz-UV, deren Maximum bereits durch Tyndalleffekte praktisch nicht mehr beeinflußt wird.

Xanthogenate zeigen nach den Untersuchungen von Atsuki und Takata (5) sowie Treiber und Mitarb. (25, 65, 66) drei Absorptionsbanden, und zwar eine Vor-

bande bei ~ 2630 mm^{-1}, eine intensive Hauptbande bei 3315 mm^{-1} und ein schlecht erkennbares Maximum bei ~ 4440 mm^{-1} (Abb. 15). Wir konnten wahrscheinlich machen, daß die Vorbande ein verbotener Übergang ist und die Hauptbande dem C=S-Chromophor zukommt (65,67). Das Studium entsprechender Modellverbindungen (Diäthylthionkohlensäureester, Diäthyldithiocarbonat, Bendersches Salz, Dithioessigsäure [Abb. 17]) läßt diese Annahme als gesichert erscheinen (Abb. 17). Die im fernen UV liegende Bande dürfte der Bindung —S— bzw. $—\bar{S}^{(-)}—Me^{(+)}$ zuzuordnen sein.

Die Absorption gereinigter Viskose (Abb. 16) läßt sich nun mit den Modellxanthogenaten quantitativ zur Deckung bringen, und auch die Extinktionshöhe ist indirekt angebbar, da die log ε-Werte aller Xanthogenate eine bemerkenswerte Konstanz zeigten (Tab. 2).

Tabelle 2

	log ε	ν'
K-äthylxanthogenat	4,19	3315
K-isoamylxanthogenat	4,22	3315
K-stearylxanthogenat	4,16	3320
K-isopropylxanthogenat	4,18	3320
K-xanthogenat des Cyclohexanols	4,16	3280
K-xanthogenat des 1,4-Butylenglycols	4,14	3340
K-xanthogenat des Monoäthylglycoläthers	4,19	3330
K-xanthogenat des α-Monomethylglycerinäthers	4,15	3300
Mittelwert	4,17	3315

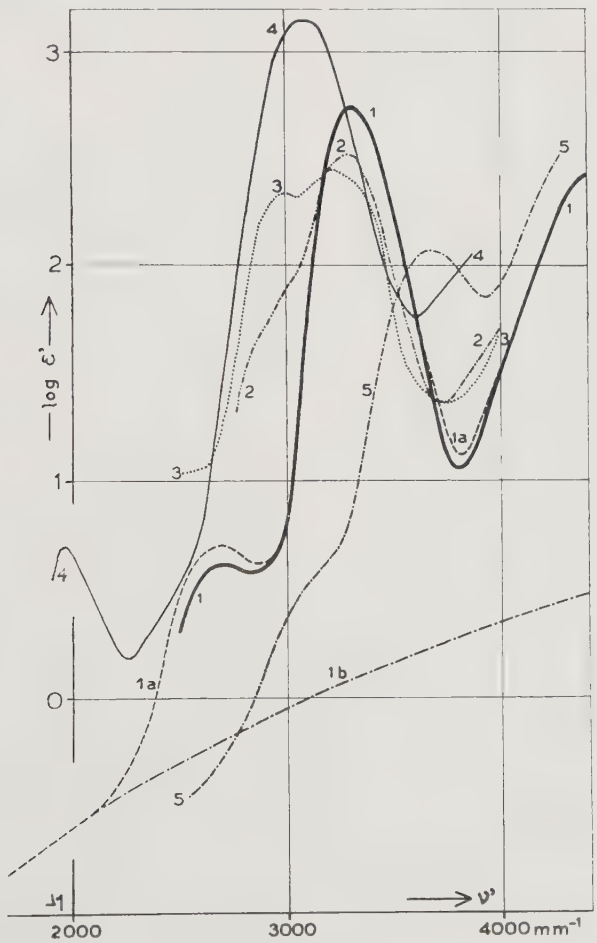


Abb. 16

Kurve 1: Hochgereinigte Viskose, tyndallkorrigiert, nach Schauenstein und Treiber (25)
1a: dito., unkorrigiert
1b: extrapolierte Scheinabsorption
2: technische Viskose, ungereift
Kurve 3: technische Viskose, stark gereift
4: Natriumtrithiocarbonat nach Halban, Mackert und Ott
5: Einwirkungsprodukt von COS auf Alkalizellulose (66)

Aus der Identität des Xanthatspektrums mit den Modellsubstanzen muß geschlossen werden, daß die Zellulose ein echtes Xanthogenat bildet. Auch ließ sich durch das Studium der Xanthogenate in starker Lauge sowie weiterer schwefelhaltiger Modellsubstanzen (Dialkylmerkaptomethan, Monothioacetal) zeigen (66), daß

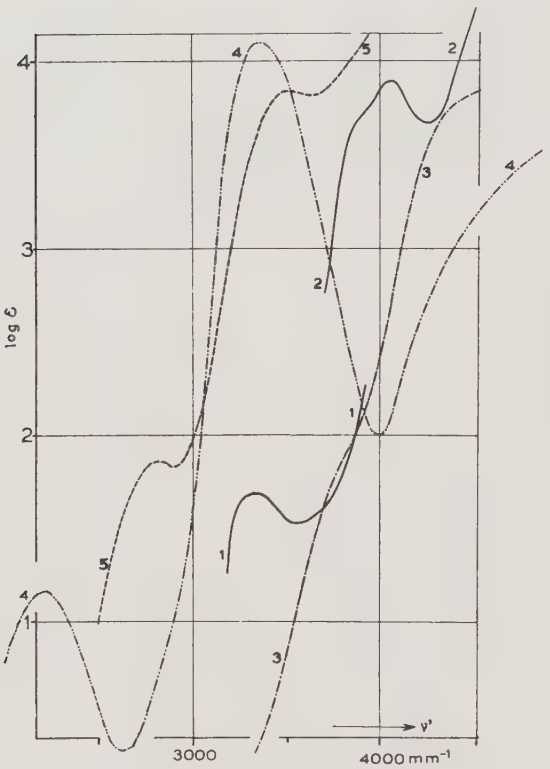
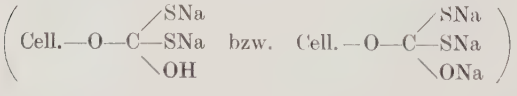


Abb. 17

Kurve 1: Diäthylthionkohlensäureester } n. Purvis, Jones und Tasker
2: Diäthyldithiocarbonat
3: Bendersches Salz (Lang und Treiber (66))
4: Dithioessigsäure nach Hantzsch und Bucerius
5: Dixanthogen (Xanthogendisulfid) in Alkohol

das Zellulosexanthogenat in der üblich, formulierten „Metaform" vorliegt, und daß die häufig zur Diskussion gestellte „Orthoform"



nicht existent ist. Auch der von Herrent und Inoff (68) in Vorschlag gebrachte Reifeverlauf, der im wesentlichen aus einem sukzessiven Ersatz von Schwefel durch Sauerstoff bestehen soll, kann u. a. durch vergleichende UV-Untersuchungen des Einwirkungsproduktes von Kohlenoxysulfid auf Alkalizellulose (Abb. 16) und hochgereifte Viskose als nicht verifizierbar gelten (66). Ferner wurde für die Bildung bzw. Existenz von Dixanthogenat in Viskose kein Anhaltspunkt gefunden; dies steht in Übereinstimmung mit einer neueren Arbeit von Chen und Mitarb. (69), die Dixanthogenat in normalen Viskosen nur in Spuren nachweisen konnten.

Schließlich kann die markante UV-Absorption auch zur analytischen Bestimmung der Xanthogenatgruppen bzw. γ-Zahl oder Xanthogenatschwefelgehalt herangezogen werden. Diese Bestimmung ist auch in der technischen Viskose, die an chromophoren Begleitstoffen im wesentlichen nur Trithiocarbonat und geringe Mengen Perthiocarbonat enthält, möglich, da die Absorptionsmaxima der beiden Hauptkomponenten noch genügend weit auseinanderliegen, um das in der Einleitung skizzierte Verfahren (S. 46) anwenden zu können (vgl. Abb. 16). Nach diesem Prinzip wurde gemeinsam mit Schauenstein (25) eine spektrophotometrische Schnellbestimmung von Xanthogenat- und Trithiocarbonatschwefel ausgearbeitet. Praktische Anwendung hat diese Methode bisher z. B. beim Studium der Zersetzungsvorgänge an Viskose gefunden. Wir konnten sowohl beim Spinnvorgang wie insbesondere bei der Zersetzung verdünnter Viskoseabgänge in der Zellwollindustrie zeigen, daß die Zersetzung mit Säuren stufenweise erfolgt (70). Zuerst werden alle schwachen Säuren freigemacht und zersetzt, im wesentlichen also Sulfide und Trithiocarbonat. Dann erst erfolgt die Freimachung der Zellulosexanthogensäure — deren Dissoziationskonstante wir zu etwa 2 bis 5,5 · 10^{-5} abschätzten (71) —, die nun im Vergleich zu diesem raschen Ionenaustausch einer langsamen Verseifung unterliegt. Gleichzeitig erfolgt bei verdünnten Viskoselösungen mit einer steigenden Verarmung der Zellulose an Xanthogenatgruppen eine Flockung. Die Sedimente sind jedoch noch immer schwach schwefelhaltig und können noch längere Zeit Schwefelkohlenstoff abgeben, wie an der Trithiocarbonatbildung beim Alkalischmachen gezeigt werden kann. Sowohl der Viskosezersetzungsvorgang wie auch die Rückbildungsreaktion zu Tri- und Perthiocarbonat — die mit Hilfe der UV-Absorptionsspektrophotometrie auch eingehend an Model-

len studiert wurde (72) — hat in Hinblick auf die Abwasserreinigung in der Viskosefaserindustrie eine große praktische Bedeutung.

Schließlich sei am Rande noch erwähnt, daß im Zusammenhang mit gewerbehygienischen Fragen die intensive Absorption der Schwefelverbindungen zur Messung des CS_2- und H_2S-Gehaltes der Arbeitsluft in Viskosespinnereien herangezogen werden kann. Für vollautomatische, kontinuierliche Gasmessungen kann die zweite intensive Absorptionsbande vom CS_2-Gas herangezogen werden (vgl. auch Abb. 15). Ein entsprechendes Meßgerät (mit Zirconphotozelle) ist am hiesigen Institut im Bau. Für automatisierte, diskontinuierliche Schnellanalysen eignet sich die Absorption der Xanthogenate oder des Kupferdiäthyldithiocarbamats (Abb. 15, Kurve 6) im sichtbaren Spektralbereich. Auf der letztgenannten Reaktion beruht auch der halbautomatische Schnelltester von Treiber und Koren (27) mit einer Erfaßbarkeitsgrenze von $\sim 6\,\gamma$ CS_2/Liter Luft. Das Meßprinzip läßt sich, wie wir zeigen konnten (73), sinngemäß auch auf die zweite toxische Komponente, den Schwefelwasserstoff, übertragen.

Die UV-Absorption der Zelluloseacetate

Die Acetaterzeugung liegt derzeit bei etwa 20% (in USA bei 50%) der Gesamtfaserproduktion auf Zellulosebasis. Da die Acetatfasern und Folien bekanntlich eine gute Durchlässigkeit für die gesundheitlich wichtigen Gebiete des Sonnenlichtes besitzen, andererseits auch Zelluloseacetate der Lichtschädigung — speziell im mattierten Zustand — unterliegen, ist es nicht wunderlich, daß gerade die experimentell leicht bestimmbare Absorption des Zelluloseacetats schon öfter Gegenstand der Untersuchung war (Rassow und Aehnelt; Davey und Duncan; Marchlewski und Skulmowski; Keussler, Mecke und Sippel). Mit Ausnahme des qualitativen Ergebnisses, daß ein deutlicher Extinktionsanstieg erst ab $\sim$ 4000 mm^{-1} erfolgt, sind infolge einer fehlenden Diskussion des Tyndalleinflusses diese älteren Messungen nicht weiter aufschlußreich.

Wir haben daher an reinstem Zelluloseacetat sowohl in Dioxan als auch in einem Chloroform-Butanolgemisch Absorptionsmessungen ausgeführt und in der am Beispiel der Zellulose ausführlicher dargelegten Art, auch unter Heranziehung von Modellsubstanzen, ausgewertet (74).

Wie auf Grund der bisherigen Messungen zu erwarten, findet man erst ab $\sim$ 4000 mm^{-1} einen steilen selektiven Anstieg (Abb. 18a), ganz analog den Modellkörpern Äthyl- und Butylacetat sowie Glycolmonoacetat. Unterhalb $\sim$ 3300 mm^{-1} zeigt eine Analyse der Absorptionskurven im doppelt logarithmischen Koordinatensystem (vgl. Abb. 12) nur das Vorliegen einer reinen Scheinabsorption an. Geringe Unterschiede im Wellenlängenexponenten n sowie solche in der Intensität der Streustrahlung bei den verschiedenen Fraktionen belegen hier recht eindrucksvoll, wie empfindlich n und $\varepsilon'_{\text{Tyndall}}$ auf Reinheitsunterschiede und Δn (z. B. beim Übergang zu Dioxan) ansprechen. Auf dieser Basis sind auch die Keußlerschen Ergebnisse (75) (das Anwachsen der Absorption mit fallender Kettenlänge) interpretierbar; Effekte, die im wesentlichen auf Reinheitsunterschiede zurückgeführt werden müssen, wenngleich die Verunreinigungen offenbar jenseits der normalen analytischen Erfaßbarkeitsgrenze liegen.

Heikel ist allerdings die Diskussion des „Zwischenbereiches", etwa zwischen 3300 und 4000 mm^{-1}. Eine Analyse des Absorptionsverlaufs im doppelt logarithmischen Koordinatensystem läßt zunächst keine Selektivabsorption vermuten; die schwache und allmählich zunehmende Vergrößerung von n wird offenbar im wesentlichen durch die Fußpunkte der beginnenden Esterabsorption bedingt. Gerade das Anlaufgebiet des Glycolmonoacetats und des eventuell noch vergleichbaren Äthyl-äthoxyacetats reicht doch noch nennenswert unter 4000 mm^{-1} hinab. Wie weit es sich tatsächlich um die einsetzende Selektivabsorption bzw. nach Mecke um ein „Vorfeld der Absorption" handelt, in welchem sich verbotene Übergänge u. dgl. auswirken, ist schwer entscheidbar. Wie immer es auch sei, unsere Messungen geben — übereinstimmend mit den Experimenten und der Diskussion von Marchlewski (63), jedoch im Gegensatz zu den Resultaten von Keußler (75) und Rassow (5) — keinen einwandfreien Anhaltspunkt dafür, daß in diesem Bereich eine Selektivabsorption, hervorgerufen durch die Zellulose selbst oder durch weitere Chromophore, auftritt. Halten wir an unserer Hypothese fest, daß die Zellulose eine Eigenabsorption besitzt, die im wesentlichen dem Chromophor zuzuordnen ist, dann muß offenbar der Effekt abgeschwächt sein oder im Anlaufgebiet der Acetatabsorption und in der Tyndallstreuung untergehen. Deutlich müßte aber der Effekt sich an Octaacetylcellobiose zeigen. An einem reinen Präparat in Alkohol

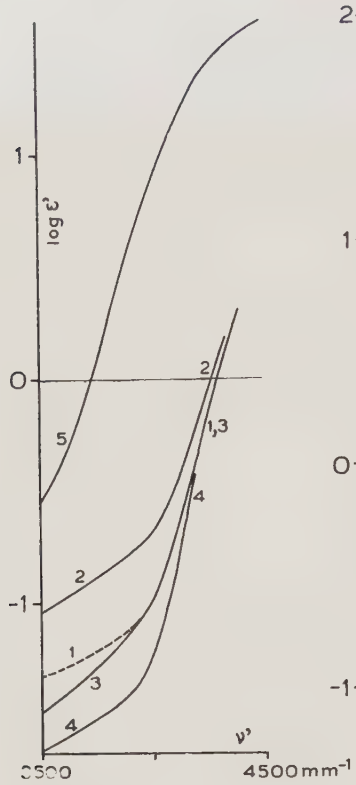


Abb. 18a

Kurve 1: Acetylzellulose (Zweieinhalbfachacetat) in Chloroform-Butanol (Fraktion AZ 2; Celanese Corp.)
2: dtto. (Fraktion AZ 3; Rhodiaceta AG.)
3: dtto. (Fraktion AZ 4; Rhodiaceta AG.) in Dioxan
4: Triacetylzellulose in Äthanol-Chloroform
5: Tritrichloracetylzellulose in Äther

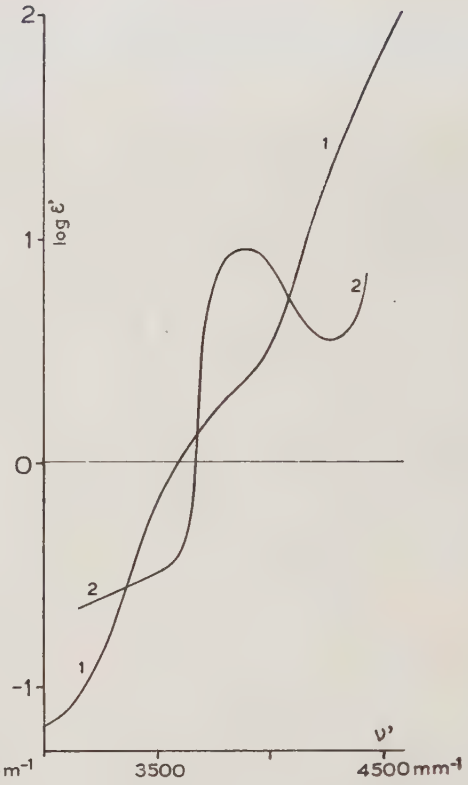


Abb. 18b

Kurve 1: Trinitrozellulose in Butylacetat bzw. Methanoläther
2: Benzylzellulose in Dioxan

konnte Felbinger (76) auch tatsächlich eine Vorbande im erwarteten Spektralbereich feststellen. Ein weiterer Versuch, diese Frage noch an der gegenüber Acetylzellulose bathochrom verschobenen Kurve der Tritrichloracetylzellulose zu entscheiden, wo gegebenenfalls eine Inflexion im ansteigenden Ast zu vermuten wäre, ist unseres Erachtens nicht schlüssig; der von ~ 2800 bis 3600 mm^{-1} reichende Kurventeil, der allerdings keine Scheinabsorption darstellen kann, ist wahrscheinlich äußerst hartnäckigen Verunreinigungen zuzuschreiben. In diesem Falle ist eine weitere Diskussion natürlich zwecklos.

Die Untersuchung der Absorption der Acetylzellulosen zeigt, daß die gegenüber Zellulose und Methylzellulose zu beobachtende starke Selektivabsorption allein auf die Veresterung zurückzuführen ist und quantitativ mit Modellacetaten (Abb. 19) übereinstimmt. Der „Chromophor-Typ" des „Zellulosegrundgerüstes" wird keineswegs verstärkt bzw. feststellbar im Charakter verändert; die von uns vermutete „Zelluloseabsorption" kann hier nicht einwandfrei beobachtet werden.

Die Angaben von Rassow und Aehnelt (5), daß nach dem Spektrum Di- und Triacetylzellulose unterscheidbar sind, fanden wir keineswegs hinreichend gesichert. Jedoch läßt die Tatsache, daß die Spektra mit denen der einfachen Modelle (Acetate, Trichloressigsäureester, Benzoesäureester usw.) identisch sind, in manchen Fällen eine analytische Auswertung, analog wie bei Viskose, zu. Im Falle der Benzoylzellulose (Marchlewski) ergibt sich z. B. eine befriedigende Übereinstimmung mit der analytisch bestimmten Veresterungszahl.

Die UV-Absorption der Nitrozellulose

Nitrocellulose mit etwa 13,7 % N, wie sie nach der schonenden Nitrierung mit Phosphor-Salpetersäure zwecks DP-Bestimmung nach Staudinger und entsprechender Reinigung erhalten wird, zeigt ab ~ 3000 mm^{-1} eine charakteristische Eigenabsorption (Abb. 18b), die auch hier völlig analog der von Äthylnitrat (Abb. 19, Kurve 4) verläuft. Unterhalb 2700 mm^{-1} ist einwandfrei nur eine Streustrahlung vorhanden.

Die Absorption einiger Zelluloseäther (Methyl-, Benzyl- und Carboxymethylzellulose)

Rassow und Aehnelt (5) stellten an Äthylzellulose (BV 75e Leverkusen) eine Absorption fest, die analog der der Triacetylzellulose sein soll. Ein solches Verhalten wäre nach unseren bisherigen Annahmen unverständlich. Wir untersuchten daher — wie schon teilweise vorweggenommen — Trimethylzellulose (S. 52) und wasserlösliche Tylose SL. In beiden Fällen konnte nach sorgfältiger Reinigung festgestellt werden (Abb. 12), daß im Gegensatz zu den Acetylzellulosen keine spezifische Absorption auftritt, wohl aber die sehr schwache „Zelluloseabsorption" beobachtbar ist (Tylose SL enthält offenbar noch Spuren einer hartnäckigen Verunreinigung).

Selbstverständlich ändert sich dieser Befund, wenn der „Ätherrest" selbst ein Chromophor ist. So zeigt eine Benzylzellulose (Abb. 18b) eine Absorption ähnlich dem Benzylalkohol. Chromophor muß auch die technisch wichtige Carboxymethylzellulose wirken. Beide Präparate (Polyfibron und Tylose KN) zeigen auch im Gebiet um 3500 mm^{-1} eine deutlichere Bande und einen anschließenden steileren Anstieg ab 4000 mm^{-1}. Von uns schon vermessene Vergleichssubstanzen wären hier etwa Lactate (Abb. 19). In erster Näherung herrscht auch Ähnlichkeit im Absorptionsverhalten. Das Ausmaß des Effektes und seine Prägnanz steht jedoch hinter dem zu Erwartenden zurück. Vielleicht ist ein Teil dieser Diskrepanz auf die hohe Scheinabsorption und den geringen Verätherungsgrad zurückzuführen. Erschwerend für eine Diskussion ist auch die Tatsache, daß Oxysäuren, wie auch Salze der aliphatischen, gesättigten Carbonsäuren ein Maximum besitzen, welches im Quarz-UV nicht mehr

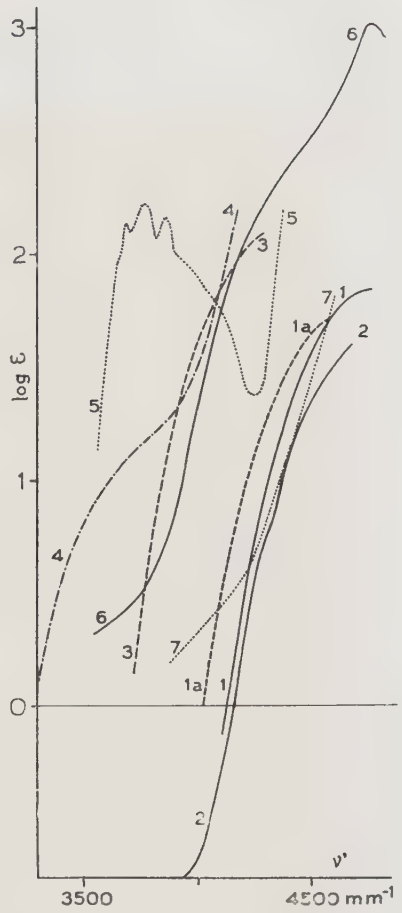


Abb. 19

Kurve 1: Butylacetat in Alkohol
1a: Äthylacetat in Hexan nach Herold
2: Glycolmonoacetat in Alkohol
3: Trichloressigsäureester in Hexan nach Herold
4: Äthylnitrat in Dioxan
5: Benzylalkohol nach Mayer-Pietsch
6: Äthoxyäthylacetat nach Fehnel und Carmack
7: Kalziumlactat in Wasser

erfaßt werden kann. Die ansteigenden Äste sind kaum charakteristisch (Inflexionen bei Natriumacetat bei 4650 und 5050 mm^{-1}?) und liegen schon bei relativ hohen Wellenzahlen.

Zusammenfassung

Nach einer eingehenderen Beschreibung der Aufnahmemethode und Auswertung von Absorptionskurven stark lichtstreuender makromolekularer Stoffe wird über Untersuchungen an Zellulose und Zellulosederivaten berichtet. Es wird untersucht wie weit sich die absorptionsspektrographische Methode praktisch zur Beantwortung folgender Fragen eignet:

1. Nimmt die Zellulose bei ihrer Zerstörung durch kurzwelliges Ultraviolettlicht (Photolyse) direkt und selektiv Lichtenergie auf? Findet man im Gebiet über 3000 mm^{-1} eine Selektivabsorption, welche z. B. von

Sippel angenommen bzw. gefordert wird und die schon Rassow und Aehnelt (allerdings in einem anderen Zusammenhang) gesucht haben?

2. Wie weit lassen sich offene oder strittige strukturelle Fragen einer Klärung zuführen; welche Aussagen liefert das Absorptionsspektrum?

3. Wie weit können UV-Messungen zu technisch-analytischen Aufgaben, Reinheitsprüfungen usw. herangezogen werden (objektive Spektralkolorimetrie)?

Die an geeigneten Modellsubstanzen wohl mit ziemlicher Sicherheit festgestellte Selektivabsorption bei etwa $> 3600\ mm^{-1}$ wird — wenngleich schwach und unsicher — auch an Zellulose beobachtet. Es ist mit Vorbehalt anzunehmen, daß es sich um eine echte und im wesentlichen der Zellulose selbst zukommende Absorption handelt, die wohl in erster Linie dem Chromophor zuzuschreiben ist. Vgl. Diskussion S. 53. Unter dieser Voraussetzung würde kurzwelliges Licht mit einer Photonenenergie von über 90 kcal/Mol von den Elektronen der β-glucosidischen Bindung aufgenommen werden, wodurch an dieser Stelle eine Kettenspaltung eintritt. Diese Vorstellung, die den bisherigen Annahmen nicht widerspricht, ist vielleicht auch auf die Acetylzellulose übertragbar zumindest auf Methylzellulose, für die diese Deutung schon von Steurer gegeben wurde.

Bei der Untersuchung von β- und γ-Fraktionen gelangt man in Übereinstimmung mit rein chemischen Vorstellungen zu dem Schluß, daß es sich hier um Fraktionen handelt, die sich nicht nur durch sehr niederen Polymerisationsgrad auszeichnen, sondern bereits chemisch mehr oder minder verändert sind. Auch wenn Absorptionseffekte berücksichtigt werden, wie sie z. B. von Lignin und anderen zellulosefremden Begleitstoffen, Reaktionsprodukten etc. hervorgerufen werden können, so zeichnen sich doch Effekte ab, die der β- und γ-Zellulose selbst zukommen müssen und den C=O-Chromophor in seiner weitesten Bedeutung zur Ursache haben. Nähere Aussagen über die Natur dieser Fremdgruppen sind derzeit noch nicht möglich. Im Falle der γ-Zellulose darf wahrscheinlich angenommen werden, daß die Absorption im wesentlichen auf Uronsäuren zurückgeht.

Fruchtbar erwies sich die Untersuchung der Zelluloseester. Ganz allgemein konnte festgestellt werden, daß die Absorption praktisch lediglich auf die Estergruppe zurückgeführt werden muß. Die gemessenen Absorptionskurven decken sich praktisch quantitativ mit den analogen Estern einfacher Alkohole. Daraus ist ersichtlich, daß es sich bei den Zelluloseestern um echte Ester handelt. Im speziellen Fall des Zellulosexanthogenats kann u. a. gezeigt werden, daß das Xanthogenat nicht in der „Orthoform" vorliegt.

Wenn wir von möglichen empirischen Zuordnungen zwischen Absorption und technischen Eigenschaften — wie z. B. bei den Zellstoffen bzw. ihren „Gelblaugen" — absehen, können spektralkolorimetrische Verfahren vorwiegend dort angewandt werden, wo eine starke Selektivabsorption besteht. In erster Linie ist hier wieder die Viskose ausgezeichnet. So ließen sich z. B. Schnellmethoden für die Xanthogenat- und Trithiocarbonatschwefelbestimmung ausarbeiten, die sich für das Studium gewisser Viskosezersetzungsvorgänge bereits als wertvoll erwiesen. (Auf den Nachweis — vorwiegend von Spuren — gewisser Nebenprodukte wie Sulfitablauge, Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff wird hingewiesen.)

Zum Schluß danke ich dem Vorstand des Instituts, Herrn Prof. Dr. O. Kratky, für die Förderung dieser Arbeit. Aufrichtiger Dank gebührt auch der österreichischen Gesellschaft für Holzforschung, der Zellwolle Lenzing AG und der Rockefeller Foundation, durch deren Mittel die Untersuchungen gefördert wurden. Für Überlassung von Präparaten bin ich ferner noch dem Bayer-Werk Elberfeld, der deutschen Rhodiaceta AG., Kalle & Co., der Anorgana, Zellstoffabrik Mannheim-Waldhof und schließlich Herrn Prof. Dr. Breitenbach (Wien) zu Dank verpflichtet.

Literatur

1) Vgl. Fitzer, E., Österr. Chem. Ztg. **53**, 1, 34, 59 (1952).

2) Wultsch, F., Papierfabrikant **1944**, 354. Vgl. ferner US. P. 2,542.492 (C. A. **45**, 4454e [1951]): Brit. P. 642483.

3) Pohl, F. und E. Treiber, Melliand Textilber. **34** (1953; im Druck).

4) Vgl. Sippel, A., Melliand Textilber. **32**, 205 (1951).

5) Rassow, B. und W. Aehnelt, Cellulosechemie **10**, 169 (1929); K. Atsuki und T. Takata, ibid. **19**, 114, 132 (1941); E. Steurer, Z. physik. Chem. (B) **47**, 127 (1940); V. v. Keußler, R. Mecke und A. Sippel, Makrom. Chemie **7**, 62 (1951); S. Oguri, J. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] **37**, 201, 620 (1934), **39**, 286 B (1936), L. Marchlewski und J. Skulmowski, Biochem. Z. **276**, 453 (1935); C. Kuijirai, Bull. Inst. chem. Res., Kyoto Univ. **23**, 35 (1950).

6) Kratky, O. und E. Schauenstein, Z. Naturf. **5b**, 281 (1950); O. Kratky, Z. Elektrochem. **55**, 622 (1951); O. Kratky und E. Schauenstein, ibid. **55**, 626 (1951); E. Schauenstein, Mh. Chem. **80**, 820, 843 (1949).

7) Vgl. Landolt, A., Textilrundschau **5**, 441 (1950).

8) Sippel, A., Textil-Praxis **7**, 220 (1952).

9) Schäppi, W., Diss. (St. Gallen 1947).

10) Vgl. Götze, K., Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren, 2. Aufl., S. 374—377 (Berlin 1951); ferner A. Sippel, Textil-Praxis **7**, 220 (1952).

10a) Weyl, W. A. u. T. Förland, Ind. Engng. Chem. **42**, 257 (1950).

11) Thiel, A. und F. Weidert, Elektrotechn. Z. **1937**, 5. Sonderdruck; M. Pestemer, G. Scheibe, A. Schöntag und D. Brücke in Landolt-Börnstein Physikalisch. chem. u. techn. Zahlenwerte, 6. Aufl., 1. Bd./3. Teil (Berlin 1951); H. Mohler, Das Absorptionsspektrum der chem. Bindung, S. 31, (Jena 1943).

12) Halban, H. v., G. Kortüm und B. Szigetti, Z. Elektrochem. **42**, 212 (1936).

13) Vgl. z. B. Kahovec L. und E. Treiber, Chem. Ing. Technik **23**, 368 (1951); ibid. **25**, 35 (1953).

14) Pestemer, M., Angew. Chem. **62**, 351 (1950).

15) Vgl. Stuart, H. A., Angew. Chem. **62**, 351 (1950).

16) Neugebauer, Th., Privatmitteilung, wofür ich an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

17) Treiber, E. und E. Schauenstein, Z. Naturf. **4b**, 252 (1949).

18) Gribnau, F. B., H. R. Kruyt und L. S. Ornstein, Kolloid-Z. **75**, 262 (1936).

19) Treiber, E., Diss. (Graz 1948). E. Schauenstein und E. Treiber, J. Polym. Sci. **5**, 145 (1950); E. Schauenstein, Melliand Textilber. **33**, 591 (1952). N. H. Chamberlain, F. Lucas und J. B. Speakman, J. Soc. Dyers Colourists **65**, 682 (1949).

20) Der gegenteilige Effekt kann z. B. durch eine Abnahme des Molekulargewichts bewirkt werden. So

finden Guastalla und Bull an gespreiteten Filmen Molekulargewichtsabnahmen bei Hämoglobin, B-Lactoglobulin und Zein.

21) Jullander, I., Acta Chem. Scand. **3**, 1309 (1949); I. Jullander und K. Brune, ibid. **4**, 870 (1950).

22) Mie, G., Ann. Phys. [4] **25**, 377 (1908); W. Heller und E. Vassy, J. chem. Physics **14**, 565 (1946); W. W. Lepeschkin, Biochem. Z. **309**, 264 (1941); W. Lotmar, Helv. chim. Acta **21**, 792 (1938); G. V. Schulz und G. Harborth, Makrom. Chem. **2**, 187 (1948); W. Heller, H. B. Klevens und H. Oppenheimer, J. chem. Physics **14**, 566 (1946); Th. Neugebauer, Z. wiss. Photogr., Photophys. Photochem. **42**, 80 (1943); Hungaria Acta Physica **1**, 4 (1949); W. Mecklenburg, Kolloid-Z. **16**, 97 (1915); T. Teorell, Kolloid-Z. **53**, 322 (1930).

23) Custers, J. F. H., J. H. De Boer und C. J. Dippel, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **52**, 195 (1933); G. Schramm und H. Dannenberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 53 (1944).

24) Mayer-Pietsch, E. und H. Troger, Z. Elektrochem. **47**, 60 (1941) (vgl. dortselbst auch Diskussionsbemerkung von Wo. Ostwald).

25) Schauenstein, E. und E. Treiber, Melliand Textilber. **32**, 43 (1951).

26) Smakula, A., Angew. Chem. **47**, 777 (1934).

27) Treiber, E. und H. Koren, Chem. Ing. Technik (im Druck); vgl. auch Österr. Chem. Ztg. **53**, 265 (1952).

28) Treiber, E., W. Lang und M. Floriantschitsch, Protoplasma **41**, 452 (1952).

29) Mayer, F. X., Österr. Chem. Ztg. **49**, 156 (1948); F. X. Mayer und A. Luszczak, Absorptionspektralanalyse (Berlin 1951); C. F. Hiskey und D. Firestone, Analyt. Chem. **24**, 342 (1952).

30) Patterson, R. F., J. L. Leay, J. S. Heart, R. K. Strapp und P. Luner, Pulp Paper Mag. Can. **52**, 105 (1951).

31) Bethge, P. O., G. Gran und K. Ohlsson, Svensk Papperstidn. **55**, 44 (1952).

32) Huggins, J. Organ. Chem. **1**, 407, 439, 440, 455 (1936); J. D. Bernal und H. D. Megaw, Proc. Roy. Soc. (London) **151**, 384 (1935); J. Sherman, J. phys. Chemistry **41**, 117 (1937); J. W. Ellis und J. J. Bath, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2859 (1940); W. N. Nikitin, J. phys. Chem. (Leningrad) **23**, 775 (1949); L. Brown, P. Holliday und I. F. Trotter, J. chem. Soc. (London) **1951**, 1532.

33) Vgl. z. B. Mecke, R., Discussions of Faraday Soc. **9**, 161 (1950).

34) Vgl. Escrad, M., Papeterie [5] **73**, 145 (1951).

35) McDonald, T. R. R. und C. A. Beevers, Acta Cryst. **3**, 394 (1950).

36) Siehe Diskussionsbemerkung Müller, F. H., Kolloid-Z. **120**, 54 (1951); H. Staude, Phys. chem. Taschenbuch, S. 736 (Leipzig 1945); ferner: F. T. Peirce, Trans. Faraday Soc. **42**, 545, 560 (1946).

37) Staudinger, H., Das Papier **5**, 438 (1951).

38) Forziati, F. H., J. W. Rowen und E. K. Plyler, J. Res. Natl. Bur. Standards **46**, 288 (1951).

38a) Vgl. Briegleb G. in H. Friedrich-Freksa, B. Rajewsky u. M. Schön, Zwischenmolekulare Kräfte, Karlsruhe 1949, S. 32 ff.

39) Vgl. Briegleb, G. und W. Strohmeier, Naturwiss. **33**, 344; G. Briegleb in Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur, Sammlung chem. tech. Vorträge N. F. 37 (Stuttgart 1937); ferner sei auf eigene unveröffentlichte Untersuchungen mit H. Koren an Diphenol verwiesen (vgl. H. Koren, Diss. Univ. Graz 1950).

40) Launer, F. H. und W. K. Wilson, J. Amer. chem. Soc. **71**, 958 (1949); vgl. ferner K. S. Pitzer, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2140 (1948); A. Sippel, Faserforsch. u. Textiltechn. **3**, 211 (1952).

41) Mark, H. in E. Ott, Cellulose and Cellulose Derivatives, 2. Aufl. (New York 1946), S. 1000.

42) Steurer, E., Z. phys. Chem. (B) **47**, 127 (1940).

43) Egerton, G. S., De Tex **10**, 1219 (1951) **11**, 1 (1952); Symposium on Photochemistry, J. Soc. Dyers Colourists, Sept. 1949.

44) Henri, V., Études de Photochimie (Paris 1919).

45) Platt, J. R., I. Rusoff und H. B. Klevens, J. chem. Physics **11**, 535 (1943).

46) Anslow, G. A., Discussions of Faraday Soc. **9**, 299 (1950).

47) Holiday, E. R., Discussions of Faraday Soc. **9**, 332 (1950); J. A. A. Ketelaar, ibid. **9**, 333 (1950).

47a) Vogel, H., Österr. Chem. Z. **53**, 201 (1952).

48) Henri, V. und S. A. Schou, Z. physiol. Chem. **174**, 295 (1928).

49) Treiber, E. und W. Felbinger, Das Papier **7**, 13 (1953).

50) Gabrielski, W. und L. Marchlewski, Biochem. Z. **250**, 385 (1932); **261**, 393 (1933); **265**, 50 (1933).

51) Mohler, H. und J. Sorge, Helv. chim. Acta **23**, 1200 (1940).

52) Kuhn, L. P., Analyt. Chem. **22**, 276 (1950).

52a) Champetier G. u. R. Marton, Bull. Soc. chim. France [5] **10**, 102 (1943).

53) Machida, S., J. Japan Techn. Assoc. Pulp Paper Ind. **5**, 406 (1951).

54) Pinte, C. und P. Rochas, Teintex **16**, 581 (1950).

55) Scheibe, G., Z. Elektrochem. **47**, 73 (1941); E. Schauenstein und E. Treiber, Makrom. Chem. **4**, 316 (1950); K. Wirtz, Z. Naturf. **2a**, 264 (1947); **2b**, 94 (1947); Angew. Chem. (A) **60**, 21 (1948).

56) Sippel, A., Kolloid-Z. **127**, 79 (1952).

57) Kwiecinski, L. und L. Marchlewski, Bull. Soc. chim. France [4] **45**, 591 (1929).

58) Rånby, B. G., Svensk Papperstidn. **55**, 115 (1952).

59) Treiber, E., W. Felbinger und M. Floriantschitsch, Österr. Chem. Ztg. (1953, im Druck).

60) Faber, O. und B. Tollens, Ber. dtsch. Chem. Ges. **32**, 2592 (1899).

61) Bandow, F., Biochem. Z. **294**, 124 (1937).

62) Wilson, K., E. Ringström und J. Hedlund, Svensk Papperstidn. **55**, 31 (1952).

63) Marchlewski, L. und J. Skulmowski, Biochem. Z. **276**, 453 (1935).

64) Bartunek, R., Das Papier **4**, 451 (1950).

65) Treiber, E., Mh. Chem. **82**, 53 (1951).

66) Treiber, E., G. Porod und W. Lang, Österr. Chem. Ztg. **53**, 162 (1952).

67) Treiber, E. und H. Koren, Mh. Chem. **82**, 1109 (1951).

68) Herrent, P. und G. Inoff, J. polym. Sci. **3**, 487, 834 (1948); **5**, 727 (1950).

69) Chen, C., R. E. Montonna und C. S. Grove, Tappi **34**, 420 (1951).

70) Treiber, E., Th. Kleinert und W. Wincor, Melliand Textilber. (im Druck).

71) Treiber, E., H. Koren, W. Felbinger und W. Lang, Mh. Chem. **83**, 259 (1952).

72) Treiber, E. und W. Lang, Veröffentlichung erfolgt demnächst.

73) Treiber, E., H. Koren und W. Gierlinger, Mikrochemie **40**, 32 (1952).

74) Treiber, E. und W. Lang, Melliand Textilber. **33**, 1021 (1952).

75) Keußler, V. v., R. Mecke und A. Sippel, Makrom. Chem. **7**, 62 (1951).

76) Felbinger, W., Diss. Univ. Graz (1952).

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

Über den Zusammenhang zwischen Schmelztemperatur und Einfriertemperatur der Gläser

Von Ernst Jenckel

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 18. Dezember 1952)

Unter Schmelztemperatur T_S sei die Gleichgewichtstemperatur zwischen Schmelze und Kristall verstanden, unter Einfriertemperatur T_E die Temperatur, bei der der Ausdehnungskoeffizient und die spezifische Wärme sich fast sprunghaft ändern (1). Beide Temperaturen hängen, wie zuerst Tammann und Hesse (2) an einem damals noch spärlichen Versuchsmaterial erkannt haben, miteinander zusammen.

In Abb. 1 ist für diejenigen organischen niedermolekularen Stoffe, deren Schmelz- und Einfriertemperaturen z. Zt. bekannt sind, das Verhältnis T_E/T_S in Abhängigkeit vom Molekulargewicht M aufgetragen. Man erkennt, daß das Verhältnis etwa zwischen 0,6 und 0,7 schwankt, so daß der Mittelwert 0,65 eine grobe Näherung bedeutet.

$$T_E/T_S \approx 0{,}65 \qquad [1]$$

Das gilt auch für anorganische Stoffe z. B. Selen $T_E/T_S = 0{,}62$ und Quarz $T_E/T_S = 0{,}66$.

Offensichtlich steigt aber T_E/T_S mit wachsendem M an. Tammann und Hesse haben diesem Umstand durch die Formel

$$T_E/T_S = 1 - C/\sqrt[3]{M} \qquad [2]$$

Rechnung getragen. Die einfachste Möglichkeit ist jedoch nicht Gl. [2], sondern folgende lineare Formel

$$T_E/T_S = 0{,}6 + 3 \cdot 10^{-4} \cdot M \qquad [3]$$

Sie liefert auch, wie eine Nachrechnung zeigt, meistens eine etwas bessere Übereinstimmung als Gl. [2]. Allerdings fallen immer noch einzelne Stoffe stärker heraus, wie Brucin und Cyclohexanol (wasserhaltig?), ohne daß dafür ein verständlicher Grund angegeben werden könnte. Der Versuch von Gorkii (3), einen Zusammenhang der Einfriertemperatur nur mit dem Molekulargewicht anzunehmen

$$T_E = B \cdot M^{2/3}, \qquad [4]$$

führt zu einem ganz unbefriedigenden Ergebnis.

Bei hochmolekularen Stoffen darf man für M offenbar nicht das richtige Molgewicht einsetzen, sondern nur das Segmentgewicht, weil bei hinreichend langen Ketten die Einfriertemperatur schnell einem Grenzwert zustrebt (4). Wir wollen hier nur den Kautschuk betrachten, für den einigermaßen sichere Unterlagen vorliegen. Die Kristalle des Kautschuks schmelzen wie offenbar bei allen Hochmolekularen bei verschiedener Temperatur, je nachdem, bei welcher Temperatur sie entstanden sind (5). Die am höchsten schmelzenden Kristalle schmelzen bei etwa 20 bis 30°. Die Einfriertemperatur liegt bei etwa —60°. Legt man diese Werte zugrunde, so erhält man für das Verhältnis T_E/T_S etwa 0,71. Diese Zahl stimmt hinreichend mit Gl. [1] überein und würde, nach Gl. [3] betrachtet, ein Molekulargewicht von etwa 360 ergeben, d. h. bei einem Molekulargewicht des Isoprens von 69 eine Segmentlänge von ungefähr 5 Grundmolekülen.

Die Einfriertemperatur der Gläser steht in einer gewissen Parallele zu der Temperatur beginnender Beweglichkeit in den Kristallen, die in merklicher Diffusion, merk-

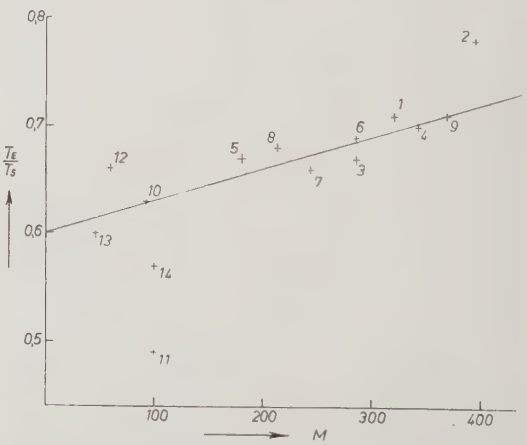


Abb. 1. Die Abhängigkeit des Verhältnisses der Einfriertemperatur zur Schmelztemperatur T_E/T_S vom Molekulargewicht M an niedermolekularen Stoffen. 1 Phenolphthalein (*T*), 2 Brucin (*T*), 3 Salicin (*T*), 4 Rohrzucker (*T*), 5 Glukose (*L-B*), 6 Piperin (*T*), 7 Betol (*JH*), 8 Salol (*JH*), 9 Trikresylphosphat (*JH*), 10 Glyzerin (*LB*), 11 Cyclohexanol (*LB*), 12 Propanol (*LB*), 13 Äthanol (*LB*), 14 3-Methyl-Hexan (*LB*). Die Einfriertemperaturen sind entnommen: G. Tammann, Glaszustand (*T*), Landold-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen (*LB*), E. Jenckel und R. Heusch, Kolloid-Z, im Druck (*JH*)

licher Rekristallisation und verwandten Effekten zum Ausdruck kommt. Auch diese steht in einem bestimmten Verhältnis zur Schmelztemperatur. Dieses Verhältnis wird für Metalle zu 0,35 — 0,60 (6) und 0,33(7), für Oxyde und einfache anorganische Salze zu 0,57 (7) und 0,52 (8), für Silikate zu 0,88 (8) angegeben. Für organische Stoffe fehlen genauere Angaben; man darf vielleicht einen Wert des Verhältnisses von 0,8 — 0,9 annehmen. Jedenfalls liegt die Temperatur beginnender Beweglichkeit in den Kristallen wesentlich höher als bei den entsprechenden Gläsern. Die Beziehung der Einfriertemperatur sowohl als der Rekristallisationstemperatur zur Schmelztemperatur ist verständlich, weil alle diese Temperaturen hauptsächlich von den intermolekularen Kräften abhängen. Man darf jedoch in den oben angeführten Gleichungen keine Gesetzmäßigkeit, sondern nur eine Näherung erwarten, weil auch andere Faktoren, z. B. die Gestalt des Moleküls, von Einfluß auf den Bewegungsvorgang sowohl in der Schmelze als auch im Kristall sind.

Literatur

1) Vgl. Jenckel, E., Kolloid-Z. **120**, 160 (1951); zusammenfassende Darstellung.
2) Tammann, G. und W. Hesse, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **136**, 245 (1926).
Tammann, G., Der Glaszustand (Leipzig 1933), S. 18.
3) Gorkii, F. K., Phys. Z. Sowjetunion **6**, 513 (1934); Chem. Zentralbl. **1935**, II, 795.
4) Jenckel, E. und K. Überreiter, Z. phys. Chem. A **182**, 361 (1938); K. Überreiter, Z. phys. Chem. B **45**, 361 (1940).
5) Wood, L. A., Advances in Coll. Sc., **2**, S. 70.
6) Botschwar, A., Z. anorg. u. allg. Chem. **157**, 319 (1926).
7) Tammann, G., Z. angew. Chem. **39**, 869 (1926).
8) Tammann, G. und A. Sworykin, Z. anorg. u. allg. Chem. **176**, 46 (1928).

Bücherbesprechungen

Zur Struktur und Materie der Festkörper. Diskussionstagung der Sektion Metallkunde der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft am 1. — 2. Mai 1951 in Frankfurt am Main. Herausgegeben von H. O'Daniel, Frankfurt am Main. 304 Seiten mit 95 Abb. (Springer-Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg 1952).

Der Bericht enthält folgende Vorträge mit anschließender Diskussion:

Niggli, P. (Zürich), Die phänomenologische Symmetrielehre in ihrer Anwendung auf den strukturell definierten Krystall-, Fourier- und Pattersonraum (23 S.). — An zahlreichen Beispielen wird die vom Verf. entwickelte neue Methode der Symmetriedarstellung erläutert, die gleicherweise die Bedürfnisse derKristallographie und der Röntgenstrukturanalyse berücksichtigt.

Hermann, C. (Marburg), Translationsgruppen in n-Dimensionen (10 S.). Die Zahl der möglichen Symmetrieoperationen ist in 4-dimensionalen Gittern sehr viel größer als in 3 Dimensionen. Allgemein steigt die Mannigfaltigkeit weit mehr an beim Aufsteigen von einer ungeraden zur nächsthöheren Dimension als von einer geraden.

Knacke, O., I. N. Stranski und G. Wolff (Berlin), Die Verdampfung von Kristallen (22 S.). — Die Verdampfung von Kristallen erfolgt in mehreren molekularen Einzelschritten, indem die Moleküle aus den Wachstumsstellen zunächst längs der Gitterstufe fortdiffundieren, dann in die Kristallfläche übertreten und von dort desorbieren. Eine angenäherte Durchrechnung ergibt für den Verdampfungskoeffizienten α Werte zwischen 1 und 10^{-2}. (α = Verhältnis der pro sec und cm² der Kristalloberfläche verdampfenden Moleküle zur Stoßzahl auf 1 cm² aus dem gesättigten Dampf). Wenn aber zum Austritt aus der Wachstumsstelle ein hoher Aktivierungsberg (Lösen von Hauptvalenzen im Falle der Claudetit-Modifikation des As_2O_3) zu überwinden ist, wird die Verdampfungsgeschwindigkeit sehr viel kleiner und ihr Temperaturinkrement von der Verdampfungswärme verschieden. Die Arsenolith-Modifikation desselben Stoffes verdampft dagegen sogar schneller, als $\alpha = 1$ entspricht, was auf Kristallbaufehler zurückgeführt wird.

Kossel, W. (Tübingen), Die Beobachtung von Krystallkugeln als Forschungsmittel für Oberflächenvorgänge (40 S.). — Zahlreiche Beobachtungen an geätzten Metall-Einkristallkugeln werden mitgeteilt. Der Angriff erfolgt stets längs bevorzugten Netzgeraden (Molekülketten), die die Stufen von Zonengroßkreisen bilden.

Jagodzinski, H. (Marburg), Kooperative Fehlordnung in Krystallen (31 S.). — Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen des Verf. an fehlgeordneten Kristallen stehen nicht im Einklang mit den bisherigen statistischen Fehlordnungstheorien, die zusammenfassend und kritisch besprochen werden.

Hosemann, R. (Berlin), Der statistische Charakter der Feinstruktur hochmolekularer und kolloider Stoffe. (96 S.). — Da die meisten hochmolekularen Stoffe weder als ideal kristallin noch als röntgenamorph anzusprechen sind, stößt die eindeutige Auswertung ihrer Röntgendiagramme auf große Schwierigkeiten, weil eine umfassende Interferenztheorie des Zwischengebiets fehlt. Bisher wurden diese Stoffe meist als aus nebeneinander liegenden Bereichen kristalliner und amorpher Struktur bestehend angesehen. Als Alternative wird die Interferenztheorie eines statistisch verwackelten „parakristallinen" Gitters entwickelt. Sie umfaßt eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit nichtkristalliner Gitterformen, die sich einerseits durch die Art und Zahl der statistisch schwankenden Gitterparameter, andererseits durch die Gestalt der statistischen Verteilungskurven der Schwankungen unterscheiden.

Smekal, A. (Graz), Über die Existenzbedingungen von Glaszuständen (49 S.). — Der glasige Zustand besitzt von Ort zu Ort schwankende Valenzwinkel und Teilchenabstände. Deshalb ist er weder bei reiner Ionenbindung oder metallischer Bindung (überhaupt keine Richtkräfte), noch bei reiner homöopolarer Bindung (starre Valenzwinkel) möglich, sondern nur bei gemischten Bindungsarten. Ferner darf die Koordinationszahl

höchstens 4 betragen. Die hochpolymeren Stoffe nehmen eine Sonderstellung ein.

Witte, H. (Darmstadt), Der Einfluß von Brillouin-Zonen auf physikalisch-chemische Eigenschaften von Legierungen (33 S.). — Durch Einbau eines höherwertigen Legierungspartners (etwa Zn in Cu) kann man vorher erst teilweise mit Elektronen besetzte Brillouin-Zonen auffüllen. Die Wasserstofflöslichkeit und die magnetische Suszeptibilität in solchen Legierungsreihen werden gemessen und unter dem Gesichtspunkt der Zonenauffüllung diskutiert.

Kurt Neumann (Gießen)

Moderne Wasch- u. Reinigungsmittel. Von H. Manneck. Heft: Alkylsulfosäuren u. -Sulfonate. 28 Seiten. (M. u. S. Moser, Garmisch-Partenkirchen 1952). Preis: DM 18,—.

Das erste Heft einer weiteren Sammelreihe des Fachliteratur-Ermittlungs- und Berichtsdienstes mit dem Haupttitel „Moderne Wasch- und Reinigungsmittel" behandelt die Alkylsulfosäuren und Alkylsulfonate. Auf 28 Schreibmaschinenseiten werden Ausgangsmaterialien, Theorie und Technik der Sulfochlorierung beschrieben; es folgen Neutralisation und Aufarbeitung der Sulfochloride, ihre direkte Verwendung und Weiterverarbeitung. Mit 178 Quellenangaben unter eingehender Berücksichtigung der Patentliteratur werden die Ausführungen belegt. H. Manneck verzichtet auf jede Kritik der Verfahren. Das Heft kann jedem, der einen Überblick über dieses Spezialgebiet nötig hat, bestens empfohlen werden. E. Götte (Düsseldorf)

Les détersifs, bases expérimentales. (Reinigungsmittel, experimentelle Grundlagen). Von W. Kopaczewski-Paris 210 Seiten (Masson u. Cie., Paris 1952).

Das Buch wendet sich in erster Linie an Techniker und Verbraucher und gibt einen gedrängten Überblick über das gesamte Gebiet der anorganischen und organischen Waschhilfsmittel, der Seifen und synthetischen Reinigungsmittel. — Im einzelnen werden besprochen die Herstellung, physikalische und chemische Charakteristik und die Anwendung der anorganischen Zuschläge (Phosphate, Silikate, Borate und Sulfate), der Tone, der Saponine, der Harze, der Seifen unter besonderer Berücksichtigung ihrer kolloiden Eigenschaften. Die Synthetica sind nach Klassen geordnet und die Prinzipien ihrer Synthese kurz genannt. Die folgenden Kapitel beschreiben die Eigenschaften der Seifen und Synthetica im Hinblick auf kolloidchemische Erscheinungen. Es werden behandelt Diffusion, Dialyse und elektrische Ladung. Einen breiten Raum nehmen die Arbeiten des Verfassers über die Elektrokapillaranalyse ein, die mit zahlreichen Abbildungen erläutert werden. Kurze Angaben über den Einfluß der kritischen Mizellbildungskonzentration auf die Änderung der Eigenschaften der Seife und Synthetica werden gegeben. Ebenso werden Dispergiervermögen und Stabilisiervermögen behandelt. Der Mechanismus des Reinigungsvorganges wird in einem besonderen Abschnitt beschrieben. Die Erscheinungen an den verschiedenen Grenzflächen werden allgemein behandelt. Der Benetzung, der Adsorption, den Verteilungsvorgängen, der Stabilisation, dem Schaumvermögen und der Flotation sind besondere Kapitel gewidmet. Das Literaturregister ist recht umfangreich und berücksichtigt eingehend die ältere Literatur, weniger vollständig dagegen die Entwicklung der letzten Jahre. — Der Verfasser beschreibt viele Einzelphänomene, verzichtet jedoch darauf, sie zu einem geschlossenen Bilde zusammenzufassen.

E. Götte (Düsseldorf)

Referate

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Eley, D. D., J. Saunders und A. H. Sparks-Bristol, **Die Verdünnungsentropie von Polymethacrylsäure.** (Trans-Faraday Soc. **48**, 758, 1952). ($5^1/_2$ S.)

Aus dem Temperaturkoeffizienten des osmotischen Druckes wurde die Verdünnungsentropie Δ S von Polymethacrylsäure in Wasser und in 0,4 n-HCl bestimmt. Bei einer Konzentration von 0,01 g/m^3 wurden folgende Werte gefunden: $\Delta S < 10^{-7}$ cal/G. Grad (0,4 n HCl) und $\Delta S \approx 10^{-5}$ cal/G. Grad (H_2O). Die Verd. Entropie besteht aus einem Konfigurationsanteil $w\,S_c$, der nach der Theorie von Flory und Huggins berechnet wurde, und einem Anteil $\Delta\,S_w$, der davon herrührt, daß der Ordnungszustand des Wassers durch das Hochpolymere gestört wird. Der zweite Term ist im Falle der salzsauren Lösung negativ, d. h. hier tritt eine merkliche Orientierung des Lösungsmittels auf. Im Falle der wässrigen Lösung ist er positiv und etwa viermal so groß wie der Konfigurationsterm.

H. Corte (Mannheim)

Seith, W. und G. Löpmann-Münster i. W., **Über die Diffusion von Metallen in gesinterten Al-Proben.** (Z. Elektrochem. **56**, 373, 1952). ($6^3/_4$ S.)

Ein neuer, auf dem Sinterwege aus Aluminium-Pulver hergestellter Werkstoff „SAP" wurde in seinem Diffusionsverhalten gegenüber den Al-Legierungen mit Ag, Cu, Mg, Si und Zn im Vergleich zu Rein-Al metallographisch bzw. spektralanalytisch untersucht. Es zeigte sich, daß die Diffusion durch die im SAP-Körper vorhandenen Oxydhäutchen keineswegs gehemmt wurde, ganz im Gegenteil wanderten die Al-Legierungspartner im SAP besonders schnell. Bei den Legierungen mit Zn und Mg konnte eine Lochbildung beobachtet werden Diffusionsversuche mit Proben, deren Berührungsflächen vor der Diffusion elektrolytisch oxydiert worden waren, zeigten eine besonders gute Verwachsung und keine Hemmung der Diffusion durch die Eloxal-Schicht. Zur Deutung der Befunde wird auf Korngrenzen- und Oberflächen-Diffusion geschlossen. Da bei reinen Al_2O_3-Sinterkörpern die Diffusion wesentlich langsamer erfolgt, liegt der Sauerstoff im SAP vermutlich nicht als reines Al_2O_3, sondern als Oxyd mit Al-Überschuß vor. E. Krücke (Marburg/L.)

Graupner, K. und E. R. S. Winter, **Einige Messungen des Selbstdiffusionskoeffizienten von Flüssigkeiten** (J. Chem. Soc. **1952**, 1145). ($5^1/_2$ S.)

Mit Hilfe von Deuterium als Indikator werden die Selbstdiffusionskoeffizienten von Wasser, Benzol, Äthylbromid und Äthylalkohol im Temperaturbereich 15-45° gemessen. Die Verwendung der Diaphragmamethode (Northrop-McBain) erfordert die Ermittlung der Zellkonstanten mittels 0,1 n KCl-Lösung. Es konnte nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, daß die so bestimmte Zellkonstante beim Übergang zu den obigen unpolaren, nicht leitenden Stoffen infolge der Änderung des elektrokinetischen Potentials beeinflußt wird. Die

Messungen an D_2O stimmen mit den früheren Ergebnissen (bis auf die Messungen von Orr und Butler 1935) gut überein. Mit H_2O erhalten Verff. die gleichen Ergebnisse wie mit D_2O (im Gegensatz zu J. H. Wang, J. American Chem. Soc. **73**, 4181, 1951). — Die Ergebnisse sämtlicher Messungen werden mit Hilfe der Eyring'schen Theorie des Übergangszustandes diskutiert. Die Schlüsse der Verff. bzgl. der Unterschiede der Aktivierungsenergie der Diffusion und der Viskosität erscheinen dem Ref. bei Benzol (Differenz 0,3 kcal/Mol) bei einem Meßfehler von 2—3% nicht zwingend.
E. Krücke (Marburg/L.)

Rideal, E. **Kolloidwissenschaft: Ein Kapitel Chemie.** (J. Chem. Soc. Juli **1952**, 2479). ($8^1/_2$ S.)

Eine gedrängte Aufzählung und kurze Charakteristik verschiedener Themen der Kolloidchemie in chronologischer Reihenfolge. Dieses Gebiet der Chemie, dessen Geschichte der Verfasser im Jahre 1861 mit der Einführung des Begriffs „Kolloide" durch Thomas Graham beginnen läßt, kann heute nicht mehr als die „Welt der vernachlässigten Dimensionen" bezeichnet werden. Es ist vielmehr in seiner Bedeutung für biologische Erscheinungen und für große Zweige der industriellen Praxis längst erkannt worden und erfährt in steigender Intensität vielseitige wissenschaftliche Bearbeitung.

Der Verfasser stellt die ersten grundlegenden Ergebnisse von Lord Kelvin und Willard Gibbs an den Anfang. Die Kelvinsche Gleichung bildet den Ausgangspunkt für die Behandlung einer ganzen Reihe von Phänomenen,die an porösen Körpern auftreten. Benetzungserscheinungen, Keimbildung bei der Kondensation und beim Kristallwachstum sind weitere Themen, die hierauf zurückgehen. Die Erkenntnisse von W. Gibbs über die Oberflächeneigenschaften von Lösungen oberflächenaktiver Stoffe liefern die Grundlage für die Erforschung des Verhaltens von Phasengrenzflächen, dessen Bedeutung durch folgende Stichworte beleuchtet wird: Struktur von Seifenlösungen, Emulsionen, Adsorption, heterogene Katalyse. Besonders die elektrischen Erscheinungen an Phasengrenzflächen gaben Anlaß zu sehr schönen und fruchtbaren Untersuchungen. Die Elektrophorese erwies sich als ein wichtiges Hilfsmittel zur Untersuchung biologischer Probleme.

Einen starken Auftrieb bekam die Kolloidwissenschaft durch die Erkenntnis des makromolekularen Baues vieler Naturstoffe, denen sich dann in ständig steigendem Maße die Vielzahl der synthetischen Hochpolymeren zugesellte. Daraus erwuchsen neue, wissenschaftlich und technisch gleich interessante Fragestellungen, die z. B. die Molekülgröße, den Ordnungsgrad und die mechanischen Eigenschaften dieser Klasse chemischer Verbindungen betreffen.

Die aus dieser Wissenschaft erwachsenden Erkenntnisse und Methoden werden vielleicht in Zukunft noch mehr als bisher das Interesse der Biologen beanspruchen, wenn das Studium der dynamischen Gleichgewichtszustände, in denen sich die lebende Materie befindet, der Kolloidwissenschaft ein weiteres Arbeitsfeld von fundamentaler Bedeutung erschließt.
H. Corte (Mannheim)

IV. Grenzflächenforschung

a) Adsorption, Chromatographie

Bartell, F. E. und J. E. Bower-Ann Arbor/Michigan, **Adsorption von Dämpfen an Silica-Gelen verschiedener Struktur.** (J. Coll. Scie. **7**, 80, 1952). (13 S.)

Die Adsorption der Dämpfe verschiedener Alkohole, ferner von Benzol, CCl_4, Hexan und Wasser an drei Silica-Gelen unterschiedlicher Herstellung und Struktur wurde gemessen und nach der Gibbsschen Theorie ausgewertet. Die Änderung der freien Oberflächenenergie war bei allen drei Materialien gleich und unabhängig von deren spezifischer Oberfläche und Porosität. Die nach drei verschiedenen Methoden berechneten Werte für die spezifische Oberfläche stimmten gut überein.
H. Corte (Mannheim)

V. Spezielle kolloide Systeme

b) Typische Eigenschaften von Solen und Gelen

Loeb, A. L.-Cambridge, Mass., **Anwendung der Theorie der Ionenwechselwirkung auf die diffuse Doppelschicht um Kolloid-Teilchen I.** (J. Coll. Sci. **6**, 75, 1951). (16 S.)

Interionische Kräfte in verdünnten Elektrolytlösungen sind von Debye und Hückel erfolgreich behandelt worden; ihre Theorie ist aber nicht direkt anwendbar auf den in der Nähe von ebenen Flächen befindlichen Teil der Lösung, insbesondere wenn die Flächen geladen sind, wie dies bei den von I. Langmuir, (J. Chem. Phys. **6**, 873, 1938) behandelten lyophoben Kolloidteilchen der Fall ist. Es wird gezeigt, daß selbst bei hohem Gesamtpotential das zusätzlich auftretende „Störungspotential" noch angenähert einer linearen Differential-Gleichung gehorcht. Es werden die Konzentrationsverteilung und die Kräfte zwischen den Partikeln abgeleitet und mit den Ergebnissen von Langmuir verglichen, bei denen interionische Kräfte vernachlässigt sind. Im Anhang wird die Theorie der Ionenwechselwirkung auf im Gleichgewicht mit der Elektrolytlösung befindliche schwach bzw. ungeladene Oberflächen zur Berechnung des osmotischen Drucks der Elektrolytlösung angewendet.
E. Krücke (Marburg/L.)

VI. Hochpolymere Stoffe

d) Elastomere und Weichmacher

Schiltknecht, E.,-Zürich, **Härteprüfung an Kautschuk unter besonderer Berücksichtigung sehr weicher Kautschuksorten, wie Schaum- und Schwammkautschuk.** (Schweizer Archiv **18**, 227, 1952), (6 S.)

Es wird auf die große Bedeutung der Härteprüfung bei der Beurteilung von Kautschuk als Baustoff hingewiesen. Das in Amerika gebräuchliche Shore-Durometer und der in Europa verwendete DIN-Härteprüfer werden beschrieben. Beide Geräte geben zwar bei härteren Sorten gut produzierbare Kennzahlen,versagen aber bei Schwamm- und Schaumkautschuk vollständig, weil der Druck des Druckstempels zu groß ist. Den besonderen Verhältnissen bei Schaumkautschuk tragen verschiedene Neukonstruktionen Rechnung. Das vom Verfasser entwickelte Penetrometer (Chimia **3**, 266—272 1949) eignet sich besonders für Laboratoriumsmessungen an kleinen Prüfstücken. Der Halbdickendruck-Härteprüfer benützt denjenigen Druck als Härtekennzahl, der nötig ist, um die Probe auf die halbe Dicke zusammenzudrücken. Schließlich wird ein einfacher, handlicher Setzhärteprüfer beschrieben, der verschiedene Vorteile aufweist und auch zur Messung der Härte bei anderen weichen Materialien geeignet ist.
K. Steiner (Dachau)

Kirchhof, F., **Die technischen Ruße und ihre Anwendung in der Kautschukindustrie.** I.—VI. (Kautschuk und Gummi **5**, 218, 268, 306, 347, 435, 481, 1952). (Insges. $20^1/_2$ S.)

Auf 6 aufeinander folgende Hefte verteilt wird eine zusammenfassende Übersicht über die Kautschukruße gegeben unter folgenden Überschriften: Historischer

Überblick; Chemische Zusammensetzung des Rohstoffes; Die wichtigsten Rußtypen; Chemismus der Rußbildung; Die Physik der Rußtypen; Physikalische Prüfmethoden; Klassifizierung der technischen Ruße; Mannigfaltigkeit der Rußanwendung; Verhalten von Ruß in Kautschuk und Plastomeren; Fortschritte der Rußtechnologie; Thermische und elektrische Eigenschaften von Rußen und Vulkanisaten. — Der Bericht wird durch 32 Abbildungen (Diagramme und Mikrophotographien) ergänzt.

L. Hock (Marburg/L.)

f) Besondere Eigenschaften

Pals, D. T. F. und J. J. Hermans-Groningen, **Natriumsalze von Pektin und von Carboxymethylzellulose in wäßriger Natriumchloridlösung. III. Potentiometrische Titration.** (Rec. Trav. Chim. **71**, 513, 1952). ($7^1/_2$ S.)

Die bei der Titration von wäßrigen Lösungen der Natriumsalze von Pektin und von Carboxymethylzellulose mit Salzsäure auftretenden starken p_H-Änderungen widersprechen den bisherigen Theorien über die Dissoziation von Polyelektrolyten. Als mögliche Ursachen für diese Diskrepanz werden der Unterschied der H-Ionenkonzentration innerhalb und außerhalb der geknäuelten Moleküle und Schwankungen des Abstandes der Molekülenden diskutiert. Auch kann die Aktivität der Salzsäure durch die Gegenwart des Polymeren beeinflußt werden. Durch diese Effekte werden die zur Auswertung der potentiometrischen Titrationen benötigten Größen so stark verändert, daß diese experimentelle Methode zur Untersuchung der Moleküldimensionen wenig geeignet erscheint.

H. Corte (Mannheim)

VIII. Faden- und Folienforschung

a) Allgemeines

Brennecke, W., **Vollsynthetische Fasern unter besonderer Berücksichtigung ihrer Waschbarkeit.** (Melliand Textilber. **33**, 946, 1952.) (4 S.)

Es wird auf Zusammenhänge zwischen chemischem Bau der Grundmoleküle und Festigkeit der Wasserstoffbrückenbindungen einerseits und Wasch-, Koch- und Laugenbeständigkeit der Textilien und ihrer Knitterfestigkeit andererseits hingewiesen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

d) Textilveredlung und Färberei

Rath, H. u. H. Merk-Reutlingen-Stuttgart, **Beeinflussung des Färbens durch Schallwellen,** III. (Textilber. **33**, 859, 1952). ($2^1/_2$ S.)

Im Anschluß an ihre früheren Versuche mit Hörschall, über die ich hier schon berichtete, haben die Verfasser den Einfluss von Ultraschall auf Färbevorgänge laboratoriumsmäßig untersucht, um vor allem die Auswirkung von Frequenz und Intensität der Wellen auf diese kennenzulernen. Mit einer Ultraschallanlage der Atlas-Werke Bremen standen Frequenzen von 22, 80 u. 175 kHz zur Verfügung, die für vergleichende Färbeversuche angewendet wurden, während die Messung der Intensität mit einer piezolektrischen Sonde (Schwingquarz) erfolgte, die im Färbegefäß eine mittlere Intensität von 1 W/cm² einzustellen gestattete. Die Gefäße waren aus Polyäthylen, das für Schall durchlässiger ist als andere Stoffe. Man fand, daß Ultraschall — ähnlich wie Hörschall — das Zustandekommen der Färbung beschleunigt, wobei die Frequenz keinen, die Intensität dagegen erheblichen Einfluß ausübt. Die Verfasser hoffen, durch höhere Frequenzen und größere Intensitäten eine weitere Beschleunigung von Färbevorgängen zu erzielen. Im Großen, d. h. in den Färbereien, müßten Ultraschallgeräte mit Intensitäten von einigen W/cm² verwendet werden, was ganz erhebliche Kosten erfordert. So dürfte die Anwendung von Schall, die dem Anschein nach bereits Eingang in die Wäscherei gefunden hat, in der Färberei erst erfolgen, wenn es gelingt, Schallgeber mit entsprechenden Leistungen zu tragbaren Kosten zu bauen.

K. Brass (Prag, z. Zt. Lindau/B.)

IX. Biologie und Physiologie

a) Pflanzen- und Tierstoffe und -Strukturen

Schultze, H. E.-Marburg, **Die Plasmaeiweißkörper im Blickfeld des Chemikers.** (Angew. Chem. **62**, 395—426, 1950). (12 S.)

In einer kritischen Übersicht, welche inzwischen auch als Broschüre erschienen ist, wird die Plasmaeiweißforschung der letzten 20 Jahre zusammenfassend dargestellt. — Unter Plasmaeiweißkörpern im engeren Sinne versteht man das Albumin, die α-, β- und γ-Globuline und das Fibrinogen. Insgesamt dürften sie die Zahl 100 übersteigen. Den Plasmaproteinen fällt eine vielfältige biologische Aufgabe zu, sie spielen eine wichtige kolloidchemische Rolle und sind von Bedeutung für den Transport von Vitaminen, Hormonen und Medikamenten und für den Abtransport von Körperschlacken zu den Ausscheidungsorganen. — Eine Reihe physikalischer und physikalisch-chemischer Methoden hat einen Einblick in ihren makromolekularen Aufbau gestattet. — Im Vordergrund des therapeutischen Interesses stehen das Albumin als Blutersatzmittel, das Fibrinogen zur Blutstillung, insbesondere aber das γ-Globulin als Träger immun-chemischer Eigenschaften. Umfangreiche eigene Untersuchungen zur Antikörperreinigung beweisen, wie weit die Isolierung reiner Antikörper bereits vorangetrieben wurde. Sie finden bei einer großen Anzahl von Infektionskrankheiten praktische Verwendung.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

XVII. Laboratoriumsverfahren

a) Methoden und Geräte

Zimmermann, M.-Leverkusen, **Schnellprüfung von Austauschern.** (Angew. Chem. **64**, 107, 1952). (3 S.)

Verf. beschreibt eine Schnellmethode zur vergleichenden Bewertung von Austauschern, wobei die Austauschfähigkeit des Harzes durch einen Schüttelversuch und mit Hilfe der Komplexonmethode ermittelt wird. Die nach dieser Methode erhaltenen Werte stimmen gut mit denen aus der Filtriermethode überein und sind außerdem besser reproduzierbar als die des Filterversuchs. Der Einfluß der Korngröße und der Regeneriermittelmenge und Regenerierzeit und einige Anwendungsbeispiele werden besprochen.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Gießen
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

MITTEILUNGEN
DER
KOLLOID-GESELLSCHAFT

Sitz der Gesellschaft: Köln-Brück, Wiehler Straße 7. — Geschäftliche Korrespondenz: Prof. Dr. H. Thiele, Kiel, Hardenbergstraße 16 — Wissenschaftliche Korrespondenz: Prof. Dr. H. Erbring, Köln-Brück, Wiehler Straße 7 — Zahlungen sind zu richten auf Kolloid-Gesellschaft e. V. Postscheckkonto Hamburg Nr. 50489.

Neue Folge Nr. 7 *Januar 1953*

Vereine und Tagungen

Die Vereinigung zur Förderung des deutschen Brandschutzes zeigte auf einer Tagung vom 9. bis 11. 6. 1952 in Mannheim und Ladenburg außer durch Vorträge auch an praktischen Versuchen die Wirkung neuzeitlicher Schaumlöschmittel.

Eine Schwebstofftechnische Arbeitstagung fand vom 27. bis 28. 9. 1952 im Physikalischen Institut der Universität Mainz statt. Die 80 Tagungsteilnehmer fanden Gelegenheit, die Einrichtungen und Arbeitsstätten zu besichtigen. Die Referate der Herren Berghaus, Klages und Klumb hatten ihren Schwerpunkt auf physikalischem Gebiet. Medizinische Fragen behandelten die Referate der Herren Cauer, Neymann, Schulz und Wiesner. Es wurde beschlossen, eine Schwebstofftechnische Arbeitsgemeinschaft in loser Form zu gründen. Die Arbeitsgemeinschaft gliedert sich in folgende Gruppen: Gerätewesen (Messung u. Erzeugung), natürliche Aerosole (Meteorologie, Klimatologie), Hygienisch-medizinische Anwendung und Technische Anwendung (Pflanzenschutz usw.). Allgemeine Aufgabe ist die Förderung aller Probleme der Aerologie. Mit der Leitung und Geschäftsführung wurde Prof. Dr. H. Klumb beauftragt. Vorläufige Auskunfts- und Zentralstelle ist das Physikalische Institut der Universität Mainz.

Die Rubber-Stichting (Kautschuk-Stiftung) in Delft/Holland veranstaltete ein Colloquium über die Fortschritte auf dem Gebiet der industriellen Kautschukforschung.

Die Electrochemical Society veranstaltet eine Tagung vom 12. bis 16. 4. 1953 in New York über Electric Insulation, Electronics, Electro-organics, Electrothermics and Theoretical Electrochemistry.

Der Verein der Textilchemiker und Coloristen wird seine nächste Hauptversammlung vom 1. bis 3. 5. 1953 in Bad Kissingen abhalten.

Der Internationale Kongreß über Elektrothermie wird vom 18. bis 23. 5. 1953 in Paris tagen und dabei eine Gedenkfeier zum 100-jährigen Geburtstag von Henri Moissan veranstalten.

Der Deutsche Verband Technisch-Wissenschaftlicher Vereine wird seine Verbandsversammlung Anfang Juli in Düsseldorf abhalten. Der geneue Termin wird noch bekanntgegeben.

Die International Union of Leather Chemists Societys hält eine Konferenz vom 10. bis 15. 9. 1953 in Barcelona ab.

Die Electrochemical Society veranstaltet eine Tagung vom 13. bis 17. 9. 1953 in Wrightsville. Die nächste Tagung dieser Gesellschaft findet vom 2. bis 6. 5. 1954 in Chicago statt.

Die Kgl. Brit. Photographische Gesellschaft in London begeht in den Tagen vom 19. bis 25. 9. 1953 die Feier ihres 100-jährigen Bestehens. Verbunden mit dieser Feier findet eine internationale Tagung mit Vorträgen und Diskussionen über das Gesamtgebiet der Photographie statt. Anmeldungen sind bis spätestens 1. 2. 1953 einzusenden an R. P. S. Centenary, Secretary, London, 16. Princes Gate.

Der Verband Deutscher Physikalischer Gesellschaften wird gemeinsam mit der Österreichischen Chemischen Gesellschaft in der dritten Woche des September 1953 in Innsbruck seine Herbsttagung abhalten.

Der achte Nordische Chemie-Kongreß findet in Oslo vom 15. bis 17. 10. 1953 statt.

Verschiedenes

Am 31. 10. 1952 wurde in Frankfurt/Main der Grundstein für das erste europäische Battelle Memorial Institute gelegt, welches der deutschen Industrie für Forschungsaufträge zur Verfügung stehen soll. Diese Institute sind gemeinnützige Unternehmen und nicht auf Erwerb gerichtet. Ein Stipendienfonds von 200 000,— DM wurde gestiftet.

Die Gesellschaft deutscher Chemiker gibt im kommenden Jahr das Chemiker-Adreßbuch neu heraus. Näheres teilt die Geschäftsstelle in Grünberg (Hessen) mit.

Der Stifterverband für die Deutsche Wissenschaft hat sein Jahrbuch 1951 am 1. 12. 1952 vor der Bundespressekonferenz der Öffentlichkeit übergeben. Es ist nur vom Stifterverband zu beziehen.

Der Titel Diplom-Weinbauer soll in Gießen und Geisenheim/Rhein verliehen werden. Hierzu ist ein 8-semestriges Studium erforderlich. Die ersten Weinbaustudenten haben ihre Meldungen bereits abgegeben. Der Weinbau ist mit einem Produktionswert von 250 Mill. Mark ein Viertel des Wertes der gesamten deutschen Getreideerzeugung.

In Aachen wurde mit der Errichtung des ersten deutschen Studentendorfes begonnen. Spenden von je 400 000,— DM vom McCloy-Fonds und von der Landesregierung ermöglichen den Bau.

In Bonn wurde in Verbindung mit der Universität das Institut für Flugmedizin der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt wieder errichtet. Leiter ist Dozent Dr. med. Siegfried Ruff.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die KOLLOID-ZEITSCHRIFT zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

In Freiburg ist ein neues modernes Institutsviertel für die Naturwissenschaftliche-Mathematische Fakultät im Entstehen. Von den 12 Neubauten sind bereits 6 Institute fertiggestellt und dazu ein Hörsaal. Drei weitere Institute befinden sich im Bau.

In Würzburg wurde das neue Max-Planck-Institut für Silikatforschung eingeweiht. Leiter ist Prof. Dr. A. Dietzel.

Die Universität Göttingen erhält eine neue Elektronenschleuder für bisher höchste Energien.

Ein Britisches Gelatine- und Leimforschungslaboratorium wurde am 29. 11. 1951 als erstes seiner Art gegründet. Es besteht aus modernen chemischen, physikalischen und biochemischen Laboratorien einschließlich Klimaraum, Wägezimmer, Autoklavenraum mit Bücherei und Verwaltungszimmer. Bei der Eröffnung wurde betont, daß anfangs Frankreich in der Gelatineindustrie führend war, dann Deutschland vorrückte, aber heute England dabei ist, die Führung zu übernehmen.

Die Firma E. Merck, Chemische Fabrik Darmstadt, feierte im vorigen Jahre das Jubiläum ihres 125-jährigen Bestehens.

Personalnachrichten

Dr. rer. nat. F. Bohlmann wurde zum Dozenten für Organische Chemie an der Technischen Hochschule Braunschweig ernannt.

Prof. Dr. Dr. h. c. A. Butenandt, Tübingen, wurde auf den Lehrstuhl für Physiologische Chemie an der Universität München berufen.

Dr. H. Dannenberg erhielt die venia legendi für Organische und Physiologische Chemie an der Universität Tübingen.

Prof. Dr. R. Dietzel, Würzburg, wurde zum Vorsitzenden des Verbandes der Direktoren lebensmittelchemischer Hochschulinstitute gewählt.

Prof. Dr. H. L. DuMont, Würzburg, wurde zum Professor für Biochemie an der Universidad de Oriente in Santiago de Cuba ernannt.

Dr. Karl Geiersberger erhielt die venia legendi für das Fach Anorganische Chemie an der Universität Kiel.

Prof. Dr. O. Glemser, Aachen, wurde an die Technische Hochschule Stuttgart unter Verleihung eines persönlichen ordentlichen Ordinariats berufen.

Prof. Dr. Margot Goehring, Heidelberg, hat den Ruf auf das Ordinariat für Anorganische Chemie an der Humboldt-Universität Berlin abgelehnt.

Dozent Dr. Ing. Harry Hahn wurde zum apl. Professor an der Universität Kiel ernannt.

Prof. Dr. H. Hartmann hat den Ruf als Ordinarius und Direktor des Physikalisch-Chemischen Instituts an der Universität Frankfurt angenommen.

Prof. Dr. Erich Hayek, Innsbruck, wurde auf den außerordentlichen Lehrstuhl für Anorganische Chemie an der Universität Heidelberg berufen.

Dr. Theodor Herbertz habilitierte sich für Organische Chemie an der Technischen Hochschule Aachen.

Prof. Dr. K. Hess, Rubi/Allgäu, wurde zum Honorarprofessor an der Technischen Hochschule Hannover ernannt.

Prof. Dr. G. Hesse hat den Ruf auf das Ordinariat für Organische Chemie an der Universität Erlangen angenommen.

Dozent Dr. Heinz Holleck, Freiburg, wurde für das Winter-Semester mit der Vertretung des Lehrstuhls für Physikalische Chemie an der Universität Hamburg beauftragt.

Prof. Dr. Jander, Berlin, feierte am 26. 10. 1952 seinen 60. Geburtstag.

Dr. Ing. Egon Matijevic habilitierte sich und erhielt die Dozentur für Kolloidchemie an der Universität Zagreb/Jugoslavien.

Der Präsident W. A. Menne des Bundesverbandes der chemischen Industrie wurde mit dem großen Verdienstorden der Bundesrepublik ausgezeichnet.

Dr. habil. Walter Moll von den Farbenfabriken Bayer-Leverkusen erhielt einen Lehrauftrag für Kristall- und Mineralchemie an der Universität Köln.

Privatdozent Dr. Arnold Münster, Frankfurt, wurde in die Kommission für Makromoleküle bei der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie gewählt.

Prof. Dr. phil. Dr. phil. nat h. c. Dr. Ing. h. c. Walter Reppe, Ludwigshafen, wurde das Große Verdienstkreuz mit Stern verliehen.

Prof. Dr. E. H. Riesenfeld, Stockholm, vollendete am 25. 10. 1952 sein 75. Lebensjahr.

Prof. Dr. G. Schmid, Stuttgart, hat den Ruf als Ordinarius für Physikalische Chemie und Kolloidchemie an der Universität Köln angenommen.

Dr. phil. Philipp Siedler, Frankfurt, feierte am 21. 9. 1952 seinen 75. Geburtstag.

Dr. phil. Clara von Simson wurde zum Dozenten an der Technischen Universität Berlin ernannt.

Prof. Dr. K. Spangenberg wurde als Ordinarius für Mineralogie an die Universität Tübingen berufen.

Dozent Dr. F. Stöckmann hat sich von Göttingen nach Darmstadt umhabilitiert (Fachgebiet Physik).

Postrat Dozent Dr. Ing. Horst Teichmann, früher Dresden, wurde zum Privatdozenten für angewandte Physik an der Universität Würzburg ernannt.

Prof. Dr. R. Vieweg, Präsident der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt Braunschweig, wurde zum Honorarprofessor an der Technischen Hochschule Braunschweig ernannt.

Prof. Dr. W. Walcher, Marburg, hat den Ruf nach Göttingen abgelehnt.

Prof. Dr. K. Zeile, Leiter des Forschungslaboratoriums der Firma C. H. Boehringer Söhne/Ingelheim, erhielt einen Ruf auf den Lehrstuhl für Organische Chemie an der Universität Erlangen.

Neue Mitglieder

Prof. Dr. S. Ghosh, D. Sc. F. N. A. Sc., Chemical Laboratories University Allahabad, Allahabad 2, Indien.

Prof. Dr. A. Dobry-Duclaux, Paris Ve, 13, Rue Pierre Curie, Fondation Edmond de Rothschild.

Phywe AG. Göttingen, Postfach 102.

Berichtigung

Berichtigung für die Mitteilungen Nr. 6 vom November 1952. Statt „Hopf" lies richtig „Hopff" und statt „Bonhoefer" richtig „Bonhoeffer". Statt „Aron K. Dey" muß es heißen „Arun K. Dey".

Für den Inhalt der Mitteilungen verantwortlich: Prof. Dr. H. Thiele

Fester Zustand der hochpolymeren Substanzen

Vorträge und Diskussionen der Diskussionstagung Marburg/Lahn, 16. und 17. Mai 1950

Herausgegeben von **Prof. Dr. F. H. Müller,** Marburg/Lahn

IV, 198 Seiten mit 162 Abbildungen, 1951. Preis kart. DM 24,–

(Sonder-Ausgabe der Kolloid-Zeitschrift, Band 120)

Aus dem Inhalt:

Bestimmung des kristallinen Anteils in makromolekularen Systemen auf röntgenographischem Wege. Von Prof. Dr. P. H. Hermans (Utrecht/Holl.). — **Größe und Form der kristallinen Bereiche in festen hochpolymeren Stoffen.** Von Prof. Dr. O. Kratky (Graz). — **Orientierungszustände in Hochpolymeren.** Von Prof. Dr. W. Kast (Krefeld). — **Optische Anisotropie — Orientierung — Kristalliner Anteil in hochpolymeren Körpern.** Von Prof. Dr. H. A. Stuart (Hannover). — **Kohärente Lichtstreuung im festen Körper.** Von Prof. Dr. A. Peterlin (Lubljana, Jugoslawien). — **Dielektrische Erscheinungen.** Von Dr. F. Würstlin (Ludwigshafen). — **Zur Frage der Behandlung stationärer Deformationsprozesse bei Polymerisaten.** Von Prof. Dr. W. Scheele und Dr. Th. Timm (Hannover). — **Elastische Dispersion und kinetische Zustandsgleichung.** Von Prof. Dr. F. H. Müller (Marburg/Lahn). — **Quellung.** Von Priv.-Doz. Dr. A. Münster (Frankfurt a. M.). — **Das Transformationsintervall. Die Einfriertemperatur der glasigen Stoffe.** Von Prof. Dr. E. Jenckel (Aachen). — **Diffussion in Elastomers.** Von Prof. Dr. R. M. Barrer (Aberdeen/Schottland). — **Ultraschallgeschwindigkeit in Hochpolymeren.** Von Prof. Dr. G. Natta und Dr. M. Baccaredda (Mailand, Italien).

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Die organischen Fluorverbindungen in ihrer Bedeutung für die Technik

Von Prof. Dr. **Günther Schiemann**

Direktor des Instituts für Technische Chemie der Universität Istanbul
a. o. Prof. an der T. H. Hannover

(Technische Fortschrittsberichte Band 52)

VIII, 221 Seiten mit 8 Abbildungen, 1951, Brosch.: DM 24,—, Ganzl.: DM 26,—

Die reicher Efahrnug des Verfassers auf dem Fluor-Gebiet kommt in dieser kritisch geschriebenen Monographie vorteilhaft zur Geltung. Es ist eine Darstellung entstanden, welche für den wissenschaftlich wie für den technisch interessierten Organiker von großem Wert ist.

Angewandte Chemie

Diese wertvolle Zusammenfassung mit umfangreichem Patent- und Schrifttumsverzeichnis der wichtigsten Ergebnisse der Chemie organischer Fluorverbindungen und ihrer technischen Anwendungen, gibt einen knappen, aber erschöpfenden Überblick über ein neues Gebiet.

VDI-Zeitschrift

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

FR 4 1953
FILED IN STACKS

HEINZ EWALD · HEINRICH HINTENBERGER

Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie

1952 · 288 Seiten mit 133 Abbildungen · Ganzleinen DM 25,60

Das Werk gibt einen Überblick über den *heute erreichten Entwicklungsstand* der Massenspektroskopie und über ihre Anwendungen in der **Physik**; insbes. der **Kernphysik**, in **Chemie** und **Technik**, in Biochemie, Biologie, Medizin und Geologie

Hervorgehoben seien hier als Anwendungsgebiete:

Atomgewichtsbestimmungen · laboratoriumsmäßige Isotopentrennung · Untersuchung von Kernumwandlungen, von Elektronenstoßprozessen an Molekülen, Isomerisationsvorgängen zwischenmolekularen Austauschvorgängen, Selbstdiffusionsvorgängen. Problemen der chemischen Reaktionskinetik · Aufklärung chemischer Umsetzungsvorgänge mittels angereicherter seltener Isotope

Aus dem Inhalt:

Ionenerzeugung · Ionenoptik · Ionennachweis · Apparate · Massen- und Häufigkeitsmessungen · Anwendungen (Atomgewichtsbestimmungen; Isotopentrennung; Massenspektroskopische Methoden zur Untersuchung von Kernumwandlungen; Geologische Altersbestimmungen und Paläotemperaturskala; Ionenbildung durch Elektronenstoß; Massenspektren der Moleküle und chemische Probleme; Verwendung angereicherter stabiler Isotopen als Indikatoren)

Ausführlicher Prospekt auf Wunsch

VERLAG CHEMIE, GMBH · WEINHEIM/BERGSTR.

Gesucht werden:

Kolloid-Zeitschrift

Bände: 16, 81, 82, 83, 85, 86, 88, 89, 91 – 95

Kolloid-Beihefte

Bände: 7, 51, 52, 53

*

Angebote erbeten an:

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff

Darmstadt · Holzhofallee 35

Einbanddecken

für

Kolloid-Zeitschrift

in Ganzleinen mit Präge für die Bände 128 und 129 (jeweils 2 Bände für einen Einband)

sind lieferbar

Preis DM 3,50
zuzüglich Portospesen

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff

Darmstadt · Holzhofallee 35